(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-507360
(P2004-507360A)
(43)公表日　平成16年3月11日(2004.3.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
B09B 3/00	B09B	3/00	304Z	2E191
A62D 3/00	A62D	3/00		4D004
B01J 19/10	B01J	19/10		4D037
C02F 1/36	C02F	1/36	ZAB	4G075

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 33 頁）

(21)出願番号　特願2002-526496(P2002-526496)
(86)(22)出願日　平成13年9月13日(2001.9.13)
(85)翻訳文提出日　平成15年3月13日(2003.3.13)
(86)国際出願番号　PCT/AU2001/001164
(87)国際公開番号　WO2002/022252
(87)国際公開日　平成14年3月21日(2002.3.21)
(31)優先権主張番号　PR 4871
(32)優先日　平成12年9月13日(2000.9.13)
(33)優先権主張国　オーストラリア(AU)

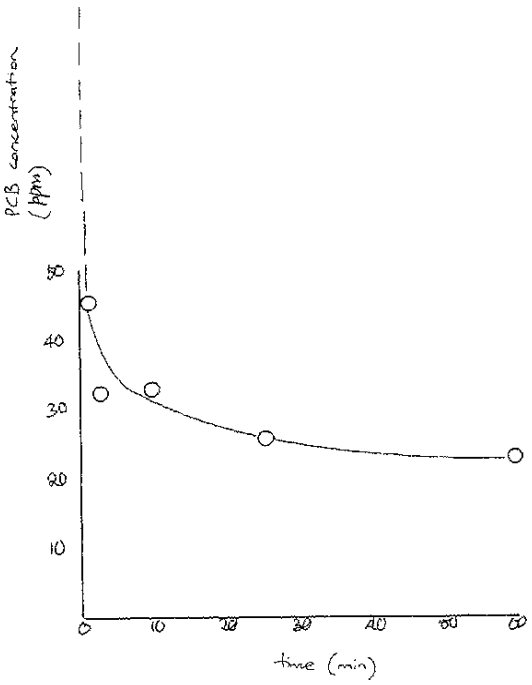
(71)出願人　303036533
コモンウェルス　サイエンティフィック　アンド　インダストリアル　リサーチ　オーガニゼイション
オーストラリア国、オーストラリアン　キャピタル　テリトリー　２６１２、キャンベル、ライムストーン　アヴェニュー　（番地なし）
(74)代理人　100080791
弁理士　高島　一
(72)発明者　コリングズ、アンソニー、フランシス
オーストラリア国、ニュー　サウス　ウェイルズ　２０７４、タラムラ、ロビン　アヴェニュー　５

Fターム(参考)　2E191 BA13　BB01　BC01　BD11

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固液混合物を処理するプロセス

(57)【要約】
固体粒子と結合した少なくとも幾つかの汚染物質（この汚染物質は固体の細孔内あるいは固体粒子の表面上のいずれかに吸着されている）を分解するために、キャビテーションによって固液混合物を処理するプロセスを開発した。当該プロセスは、一部の汚染物質が化学分解されるようなキャビテーションに混合物を付す工程を包含する。典型的には、化学分解は、固体粒子の表面で起こるが、当該プロセスは、処理される固形物の表面付近の細孔内においてもある程度起こり得る。典型的には、キャビテーションプロセスは、超音波処理工程であるが、他のキャビテーションプロセス（例えば、高せん断混合）が適用可能である。キャビテーション効果は粒子表面での物理化学的な変化を達成することが可能である。気泡の崩壊時の局所的な高温（５０００Ｋ程度の温度）は、汚染物質（例えば、ＰＣＢ）および他の有害物質（ポリ臭化ビフェニル（ＰＢＢ）、有機塩素化合物および有機リン化合物、農薬などが挙げられる）を分解することができる。当該処理プロセスの利点の一つは、分解生成物がバルク流体の温度（例えば、５０℃）まで迅速にクエ



【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体と結合した汚染物質を分解するために固体および液体の混合物を処理するプロセスであって、当該プロセスは、少なくとも一部の汚染物質が化学分解されるキャビテーションに該混合物を付す工程を包含し、固体の表面または表面付近で化学分解が起こる、プロセス。
【請求項２】
キャビテーションプロセスが超音波処理プロセスによって達成される請求項１に記載の混合物を処理するプロセス。
【請求項３】
固体および液体を混合する工程をさらに包含し、それによって固体が液体中に実質的に懸濁され、キャビテーションへの混合物の暴露が増大する、請求項１または請求項２に記載に混合物を処理するプロセス。
【請求項４】
固体が無機質および／または有機質を含む請求項１～３のいずれか１項に記載の混合物を処理するプロセス。
【請求項５】
固体がシリカ、クレー、炭素質物質、活性炭または炭酸カルシウムなどの物質を１つ以上含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の混合物を処理するプロセス。
【請求項６】
固体と結合した汚染物質を分解するために固体および液体の混合物を処理するプロセスであって、当該プロセスは、少なくとも一部の汚染物質が化学分解され、かつ、少なくとも幾らかの固体が分解を触媒するのに役立つキャビテーションに該混合物を付す工程を包含する、プロセス。
【請求項７】
化学分解が固体の表面または表面付近で起こる請求項６に記載のプロセス。
【請求項８】
プロセスの工程が請求項２から５のいずれか１項に定義される通りである請求項６または請求項７に記載のプロセス。
【請求項９】
以下の工程を包含する、汚染物質を含む液体において汚染物質を処理および分解するプロセス：
－固体に汚染物質を吸着させる工程；
－固体と結合した少なくとも一部の汚染物質が、固体の表面または表面付近で化学分解されるように、少なくとも幾らかの固体および少なくとも幾らかの液体の混合物をキャビテーションに付す工程。
【請求項１０】
プロセスの工程が請求項２から５のいずれか１項に定義される通りである請求項９に記載のプロセス。
【請求項１１】
固体および液体の混合物を処理するプロセスであって、当該プロセスが、実質的に添付の実施例に関する本願明細書の記載通りである、プロセス。
【請求項１２】
汚染物質を含む液体の流れにおいて汚染物質を処理および分解するプロセスであって、当該プロセスが、実質的に添付の実施例に関する本願明細書の記載通りである、プロセス。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
（発明の分野）
本発明は汚染物質を分解するプロセスに関する。当該方法は、家庭、都市、工業の用途におけるポリ塩化ビフェニル（ＰＣＢ）化合物を含む土壌および他の基質の汚染除去に適用

することができ、主にこれに関連して記載する。しかしながら、本発明があらゆる種類の有害物質（ポリ臭化ビフェニル（ＰＢＢ）、有機塩素および有機リン化合物、農薬などが挙げられる）の分解においてより広範な用途を有することに留意すべきである。

【０００２】

（背景技術）

ポリ塩化ビフェニル（ＰＣＢ化合物）は、１９６６年に環境汚染物質であることが初めて発見された。これらは、水、固形堆積物、ならびに鳥類および魚類の組織において世界中で発見されてきた。ビフェニルの芳香族構造に１～１０個の塩素原子を置換することによって製造された、入手可能な２０９ほどの様々なＰＣＢ化合物が存在する。ＰＣＢ化合物は、化学的、熱的および生物学的な安定性が非常に高く、水溶性および蒸気圧が低い。これらの有用な特性がその広範な用途に寄与する一方、それらの同じ特性によって、これらの化合物が環境中に蓄積される。

【０００３】

１９７９年、米国においてＰＣＢ化合物の製造が中止されたが、これらの化合物は、廃棄された電気機器などから環境に侵入し続けている。農業用の土壌、クレーまたは海洋堆積物において、通常、１～２ｐｐｍのＰＣＢ濃度が望ましい上限であり、１０～５０ｐｐｍのレベルは有害であると考えられる。ＰＣＢ化合物の高密度および疎水性の性質により、河川堆積物にそれらが蓄積することは確実であり、川底に暮らすもの（ｄｗｅｌｌｅｒ）および魚類における生物蓄積をもたらし、それによって、ヒト食物連鎖への侵入をもたらす。ＰＣＢ化合物は、ヒトの疾患抵抗性を減少させ、発疹、肝疾患および頭痛の発生率を増加させ得る。同様に、農薬は、ヒトおよび動物に深刻な健康上の影響を与え得る。

【０００４】

ＰＣＢ化合物および農薬を分解する方法について多数の調査が実施されてきた。現在、ＰＣＢ化合物または農薬によって汚染された水または土壌を大規模に改善するために広く受け入れられた方法はない。ＰＣＢおよび有機塩素化合物の分解は、１３００℃の典型的な温度での高温焼却によって達成され得るが、ＰＣＢの再形成または８００～９００℃での望ましくない副反応生成物（例えば、ダイオキシン）の形成を回避するためにガス状生成物を急速にクエンチしなければならない。このようなプロセスは煩雑であり、その結果は変動し易いかまたは不確定である。微生物による生分解、および化学的処理は、非常に長い処理期間を必要とする方法である。汚染された土壌－水系の光触媒（ＵＶ）分解（ｄｅｇｒａｔｉｏｎ）もまた試みられたが、これもまた遅い。

【０００５】

超音波は、液体中で化学反応プロセスを誘導する分野（音化学として知られている分野）において公知である。液体中での超音波の伝播は、キャビテーションバブル（ｃａｖｉｔａｔｉｏｎ ｂｕｂｂｌｅ）を発生させる。これらの気泡は内破（ｉｍｐｌｏｄｅ）し、極限状態の微小領域を生じさせる。これらの微小領域内の概算温度は水溶液において２０００～５０００Ｋの範囲内である。米国特許第５４９８４３１号には、最初に粒子からマイコトキシンを水溶液中に放出し、続いてこのときに液体中で超音波による汚染物質の化学的な反応破壊（ｃｈｅｍｉｃａｌ ｒｅａｃｔｉｏｎ ｂｒｅａｋｄｏｗｎ）を行う、超音波の使用による粒子表面の汚染除去プロセスが記載されている。超音波からのキャビテーションは、このときに水溶液中でのマイコトキシン汚染物質の音化学的な破壊反応（ｓｏｎｏｃｈｅｍｉｃａｌ ｂｒｅａｋｄｏｗｎ ｒｅａｃｔｉｏｎ）をもたらす。ＷＯ９６／２０７８４には、液体中での化学触媒反応の方法が記載され、これは超音波キャビテーションによって促進される。キャビテーションは、キャビテーションバブルを「播種する（ｓｅｅｄｉｎｇ）」面として固体粒子が存在することによって助けられ、その後、固体粒子から気泡が分離し、液状媒質中で気泡が空洞化（ｃａｖｉｔａｔｅ）（内破）する。

【０００６】

超音波は水溶液中に溶解したＰＣＢ化合物を分解するために使用されてきた。しかし、ＰＣＢ化合物の低溶解性のために、この水溶液中のＰＣＢ化合物の濃度は、固体、河川堆積物などに吸着されることが見出されたものと比較した場合、非常に低い。従って、このよ

うな水処理技術は大して効果がない。
【０００７】
先行技術の刊行物が本願明細書中で援用されているとしても、オーストラリアまたは他のいずれの国において、その刊行物が当該分野の通常の一般知識の一部を形成するとの許可は、このような参照によって与えられないと理解すべきである。
【０００８】
（発明の要旨）
第一の態様において、本発明は、固体と結合（ａｓｓｏｃｉａｔｅ）した汚染物質を分解するために固体および液体の混合物を処理するプロセスを提供し、当該プロセスは、少なくとも一部の汚染物質が化学分解されるキャビテーションに該混合物を付す工程を包含しており、その化学分解は、固体の表面または表面付近で起こる。
【０００９】
このようなプロセスは、局所的な高温を与え、その直後に分解生成物をクエンチすることによって（即ち、液体によって）その物質の再形成または特定温度での望ましくない副反応生成物の形成を回避する、汚染物質を分解するための改良技術を提供することができる。この技術は、汚染された固体粒子を、汚染物質の濃度が水相と比較した場合に最大であるその表面において効果的に処理することができる。
【００１０】
キャビテーションを使用して汚染物質を化学分解する従来技術のプロセスでは、基体物質から液体への汚染物質の物理的な分離が起こり、その結果として液体中で音化学反応が起こり得る。本発明のプロセスでは、基体から周囲の液体への汚染物質の物理的な分離は必要なく、汚染物質は固体の表面または表面付近に存在する。米国特許第５４９８４３１号およびＷＯ９６／２０７８４は、化学分解が周囲の液体中で起こることしか開示していない。
【００１１】
好ましくは、このキャビテーションプロセスは、超音波のプレート、プローブ、バスまたは他のチャンバーなどの超音波源装置を使用する超音波処理プロセスによって達成される。
【００１２】
好ましくは、当該プロセスは、固体および液体を混合する工程をさらに包含し、この工程によって固体は液体中に実質的に懸濁され、キャビテーションへの混合物の暴露が増大する。
【００１３】
好ましくは、固体は無機質および／または有機質を含む。最も好ましくは、固体は、シリカ、クレー、炭素質物質、活性炭または炭酸カルシウムなどの物質を１つ以上含む。
【００１４】
第二の態様において、本発明は、固体と結合した汚染物質を分解するために固体および液体の混合物を処理するプロセスを提供し、当該プロセスは、少なくとも一部の汚染物質が化学分解され、かつ、少なくとも幾らかの固体が分解を触媒するのに役立つキャビテーションに該混合物を付す工程を包含する。
【００１５】
好ましくは、この第二の態様において、化学分解は固体の表面または表面付近で起こる。
【００１６】
好ましくは、第二の態様のプロセスの他の工程は、第一の態様において定義される通りである。
【００１７】
第三の態様において、本発明は、汚染物質を含む液体において汚染物質を処理および分解するプロセスを提供し、当該プロセスは以下の工程を包含する：
－固体に汚染物質を吸着させる工程；および
－固体と結合した少なくとも一部の汚染物質が、固体の表面または表面付近で化学分解さ

れるように、少なくとも幾らかの固体および少なくとも幾らかの液体の混合物をキャビテーションに付す工程。

【００１８】

好ましくは、第三の態様のプロセスの工程は、第一の態様において定義される通りである。

【００１９】

あらゆる他の形態が本発明の範囲内に包含され得るにも関わらず、本発明の好ましい形態が、単なる例として、添付の図面に関連して本明細書中に記載される。

【００２０】

（発明を実施するためのモード）

固体粒子と結合した少なくとも幾らかの汚染物質（汚染物質は固体の細孔内あるいは固体粒子の表面上のいずれかに吸着されている）を分解するために、キャビテーションによって固液混合物を処理するプロセスを開発した。

【００２１】

当該プロセスは、一部の汚染物質が化学分解されるようなキャビテーションに混合物を付す工程を包含する。典型的には、化学分解は固体粒子の表面で起こるが、このプロセスは、処理される固形物の表面付近の細孔内においてもある程度起こり得る。好ましい実施形態では、キャビテーションプロセスは超音波処理工程であるが、他のキャビテーションプロセス（例えば、高せん断混合）が適用可能である。

【００２２】

超音波の影響下において、液体中の応力（音波の膨張サイクル（ｅｘｐａｎｓｉｏｎ ｃｙｃｌｅ）中に生じる負の圧力に起因する）がその液体の引張強さを超過する場合、蒸気泡（溶解した気体から形成されるものとは異なる）の形成が起こる。超音波場の存在に起因する、固液境界（ｓｏｌｉｄ－ｌｉｑｕｉｄ ｂｏｕｎｄａｒｙ）における応力は大量の液体中よりもずっと大きい。固液境界で蒸気泡が形成する可能性は、大量の液体中での可能性の約２倍である。これは、固体粒子懸濁液ならびに容器壁の両方に当てはまる。粒子が小さければ小さい程、その大きな表面積および表面の自由エネルギーのために蒸気泡の核をより支持するようである。

【００２３】

固体の表面または表面付近での蒸気泡のキャビテーション崩壊から大量のエネルギーが放出される。表面付近での崩壊の仕方は、その表面に向けられた高速噴射の形態をとる。この効果は、粒子表面での物理化学的な変化を達成することができる。

【００２４】

本発明者は、驚くべきことに、気泡の崩壊時の局所的な高温（５０００Ｋ程度の温度）が、汚染物質（例えば、ＰＣＢ）および他の有害物質（ポリ臭化ビフェニル（ＰＢＢ）、有機塩素化合物および有機リン化合物、農薬などが挙げられる）を分解することができることを見出した。当該処理プロセスの利点の一つは、分解生成物がバルク流体の温度（例えば、５０℃）まで迅速にクエンチされ、このことによって、ＰＣＢの再形成または望ましくない副反応生成物（例えば、ダイオキシン）の形成が回避されることである。

【００２５】

好ましい実施形態において、このようなプロセスによって処理される固液混合物は、この固液混合物を実質的に懸濁させるために、混合容器中のインペラまたは同様の攪拌装置によっても混合され得る。このことにより、キャビテーションへの混合物の粒子表面の暴露を最大にすることができる。また、この混合物を照射（ｉｎｓｏｎａｔｉｏｎ）と同時にまたは別の工程として攪拌することも可能である。

【００２６】

典型的には、固体粒子は、無機質および／または有機質（例えば、シリカ（ケイ砂（ｓａｎｄ））、炭酸カルシウム、炭素質物質（活性炭が挙げられる）、クレーまたは有機体を含む土壌および堆積物ならびに／あるいはその混合物）である。

【００２７】

また、固体基体の役割は、選択された物質に応じて分解を触媒し得ることである。実際、基体は分解反応の速度および程度を触媒することができる。このような基体物質としては、例えば、二酸化チタン（公知の光触媒物質）が挙げられ得る。

【００２８】

また、基体の多孔度は、表面または表面付近の反応に利用されるＰＣＢの量にも影響を与え得る。活性炭または炭などの非常に吸着性または多孔性の基体は、大量の汚染物質を吸着することが可能であり、基体によって、この物質が反応において表面で利用されることになる。

【００２９】

超音波源は、十分な出力および強さの音波を発するのに使用され得る任意の適切な装置、典型的には、超音波のバス、プレートまたはプローブ源であってもよい。

【００３０】

用途として、当該プロセスは、局所的な高温を与え、その直後に分解生成物をクエンチすることによって、その物質の再形成または望ましくない副反応生成物の形成を回避する、ＰＣＢおよび他の有害物質を分解するための改良技術を提供することができる。この技術は、表面反応（汚染物質の濃度が水相と比較した場合に最大であるところである）によって、汚染された固体粒子を効果的に処理することができる。

【００３１】

また、汚染された液体の流れ（ｌｉｑｕｉｄ　ｆｌｏｗ）に有効な処理が必要な状況にも当該プロセスを適用してもよい。液流中に溶解した低レベルのＰＣＢまたは農薬などを処理するための超音波の使用は、通常、効果のないプロセスである。低濃度の汚染物質を含む大量の流体を有効に処理することは不可能である。代替法として、ＰＣＢまたは他の汚染物質を固体基体に吸着させ、次いで、さらにより濃縮された汚染物質の化学分解をもたらすキャビテーション工程にこの基体を付すことができる。再利用することができる表面積の大きな物質（活性炭またはクレーの固体など）を使用した場合、このプロセスは、リサイクルされた同一の固形物を使用して液流に繰り返し適用され得る。

【００３２】

多くの好ましい実施形態に関連して本発明を記載してきたが、本発明は多くの他の形態で具体化され得ることを理解すべきである。

【００３３】

（実験例）

以下の実験例は、固体粒子における吸着されたＰＣＢ濃度の減少（水性パルプ中での超音波処理後）を示す。

【００３４】

予めアセトン中に別途溶解したＰＣＢ化合物と、炭酸カルシウムおよびシリカ（ケイ砂）の固体とを別途混合して溶液を形成した。選択したＰＣＢ化合物はＡＲＡＣＬＯＲ　１２６０の商品名で入手可能であった。次いで、この混合物をエバポレートして乾燥し、このときＰＣＢは固体の表面に吸着された。次いで、１００ｇ量のこれらの固体および等重量の水を攪拌し、水性スラリーのバッチを得た。このバッチに超音波（周波数２０ｋＨｚおよび供給電力１７０Ｗ）を試験的に付した。固体に残存するＰＣＢを時間の関数としてガスクロマトグラフィーで測定した。

【００３５】

図１は、６０分間にわたる超音波処理の後にシリカ固体で測定したＰＣＢの減少を示す。ＰＣＢの初期濃度は約８ｐｐｍであり、６０分後、この濃度は約２ｐｐｍに減少した。これは約７５％の分解を示す。

【００３６】

図２は、６０分間にわたる超音波処理の後にシリカ固体で測定したＰＣＢの減少を示す。ＰＣＢの初期濃度は５０ｐｐｍを超過しており、６０分後、この濃度は約２４ｐｐｍに減少した。これは５０％を上回る分解を示す。

【００３７】

図３は、１０分間の超音波処理の後にシリカ固体で測定したＰＣＢの減少を示す。ＰＣＢの初期濃度は約６０ｐｐｍであり、１０分後、この濃度は約３５ｐｐｍに減少した。これは約４５％の分解を示す。

【００３８】

図４は、１０分間の超音波処理の後に炭酸カルシウム固体で測定したＰＣＢの減少を示す。ＰＣＢの初期濃度は約１００ｐｐｍであり、１０分後、この濃度は約６５ｐｐｍに減少した。これは約３５％の分解を示す。

【００３９】

以下の実験例は、固体粒子における吸着されたＤＤＴおよびクロルダン（ｃｈｌｏｒｄａｎｅ）濃度の減少（水性パルプ中での超音波処理後）を示す。

【００４０】

予めアセトン中に別途溶解したＤＤＴおよびクロルダンと、シリカ（ケイ砂）の固体とを別途混合して溶液を形成した。次いで、混合物を各々エバポレートして乾燥し、このとき各農薬は固体の表面に吸着されていた。次いで、１００ｇ量のこれらの固体および等重量の水を攪拌し、水性スラリーのバッチを得た。このバッチに超音波（周波数２０ｋＨｚおよび供給電力１７０Ｗ）を試験的に付した。固体に残存するＤＤＴおよびクロルダンを時間の関数としてガスクロマトグラフィーで測定した。

【００４１】

図５は、３０分間にわたる超音波処理の後にシリカ固体で測定したクロルダン濃度の減少を示し、図６は、測定したＤＤＴ濃度の減少を示す。ＤＤＴの初期濃度は約７１５ｐｐｍであり、３０分後、この濃度は約１８５ｐｐｍに減少した。これは約７４％の分解を示す。クロルダンの場合、クロルダンの初期濃度は約７１５ｐｐｍであり、３０分後、この濃度は約２７０ｐｐｍに減少した。これは約６２％の分解を示す。

【図面の簡単な説明】

【図１】

図１は、シリカ粒子基体に位置するＰＣＢの分解に関する幾つかの実験結果を時間の関数として示す（本発明の実施形態の水性粒子懸濁液の処理後）。

【図２】

図２は、シリカ粒子基体に位置するより高い初期濃度でのＰＣＢの分解に関する幾つかの他の実験結果を時間の関数として示す（本発明の実施形態の水性粒子懸濁液の処理後）。

【図３】

図３は、シリカ粒子基体に位置するＰＣＢの分解に関する幾つかの他の実験結果を時間の関数として示す（本発明の実施形態の水性粒子懸濁液の処理後）。

【図４】

図４は、炭酸カルシウム粒子基体に位置するＰＣＢの分解に関する幾つかの他の実験結果を時間の関数として示す（本発明の実施形態の水性粒子懸濁液の処理後）。

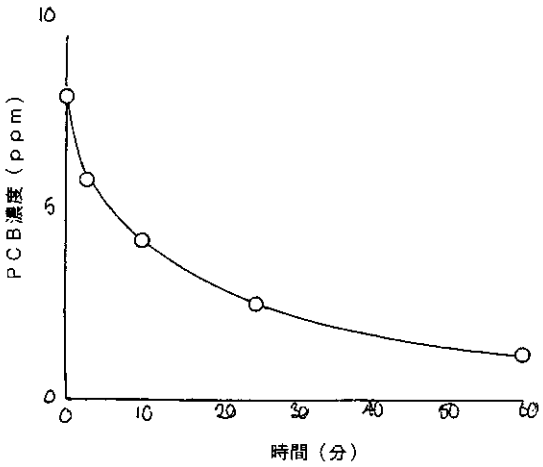
【図５】

図５は、シリカ粒子基体に位置する農薬（クロルダン）の分解に関する幾つかの実験結果を時間の関数として示す（本発明の実施形態の水性粒子懸濁液の処理後）。

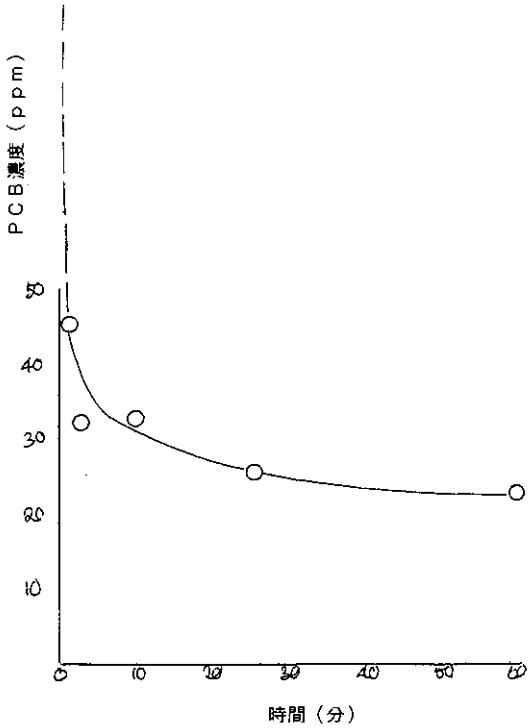
【図６】

図６は、シリカ粒子基体に位置する農薬（ＤＤＴ）の分解に関する幾つかの実験結果を時間の関数として示す（本発明の実施形態の水性粒子懸濁液の処理後）。

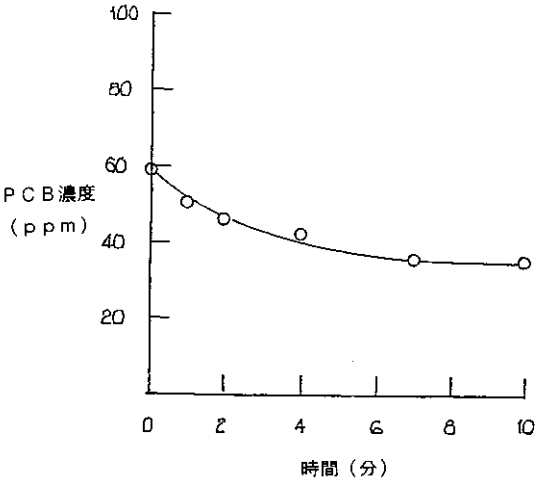
【図１】


10
5
0
PCB濃度（ppm）
0
10
20
30
40
50
60
時間（分）

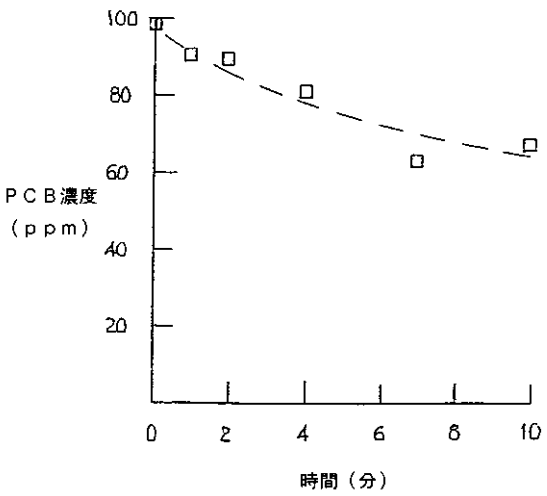
【図２】


PCB濃度（ppm）
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60
時間（分）

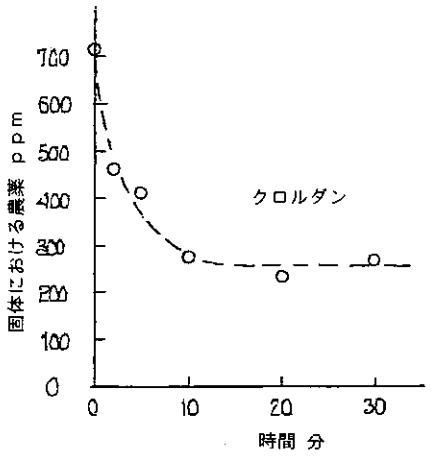
【図３】


100
80
60
40
20
PCB濃度
（ppm）
0
2
4
6
8
10
時間（分）

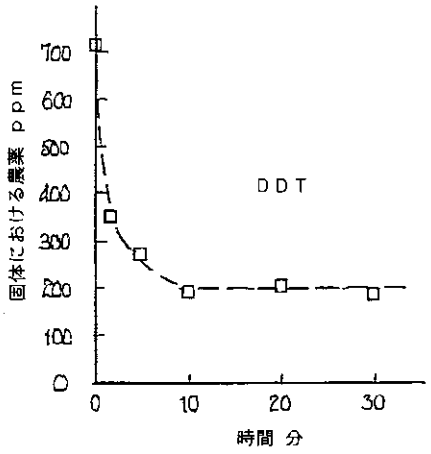
【図４】


100
80
60
40
20
PCB濃度
（ppm）
0
2
4
6
8
10
時間（分）

【図５】


700
600
500
400
300
200
100
0
固体における農薬 ppm
クロルダン
0
10
20
30
時間 分

【図６】


700
600
800
400
300
200
100
0
固体における農薬 ppm
DDT
0
10
20
30
時間 分

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/22252 A1

(51) International Patent Classification[7]: B01J 19/10

(21) International Application Number: PCT/AU01/01164

(22) International Filing Date:
13 September 2001 (13.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PR 4871 13 September 2000 (13.09.2000) AU

(71) Applicant (*for all designated States except US*): COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION [AU/AU]; Limestone Avenue, Campbell, Australian Capital Territory 2601 (AU).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (*for US only*): COLLINGS, Anthony, Francis [AU/AU]; 5 Robin Avenue, Turramurra, New South Wales 2074 (AU).

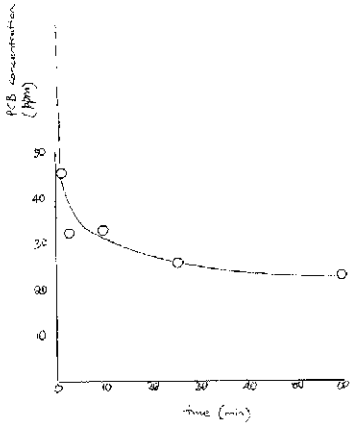
(74) Agent: GRIFFITH HACK; GPO Box 4164, SYDNEY, New South Wales 2001 (AU).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESS FOR TREATING A SOLID-LIQUID MIXTURE



(57) Abstract: A process for treating a solid-liquid mixture by cavitation has been developed to decompose at least some contaminant associated with the solid particles, the contaminant either being adsorbed into the pores of the solid or onto the surface of the solid particles. The process includes the step of subjecting the mixture to cavitation such that a portion of the contaminant is chemically decomposed. Typically the chemical decomposition occurs at the surface of the solid particles, although the process can also occur to some extent within the pores near the surface of the solid material being treated. Typically the cavitation process is an ultrasonic treatment step, although other cavitation processes are applicable, for example high shear mixing. The cavitation effect is capable of achieving physico-chemical changes at the particle surfaces. The localised high temperatures on bubble collapse (as high as 5000K) can decompose contaminant substances such as PCB and other hazardous materials including polybrominated biphenyl (PBB), organochloride and organophosphate compounds, pesticides and the like. One of the advantages of the treatment process is that the decomposition products are quenched quickly to the temperature of the bulk fluid (ie. for example, 30oC) which avoids the reformation of the PCB or the formation of undesirable side reaction products such as dioxins.

WO 02/22252 A1

WO 02/22252 A1

patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:
with international search report

PROCESS FOR TREATING A SOLID-LIQUID MIXTURE

Field of the Invention

The present invention relates to a process for the decomposition of contaminant substances. The method can be applied to decontaminate soils and other substrates containing polychlorinated biphenyl (PCB) compounds in domestic, municipal or industrial applications and will primarily be described with reference to this context. It should be remembered, however, that the invention has broader use in the decomposition of all manner of hazardous materials including polybrominated biphenyl (PBB), organochlorides and organophosphate compounds, pesticides and the like.

Background Art

Polychlorinated biphenyls (PCB compounds) were first discovered to be environmental pollutants in 1966. They have been found throughout the world in water, solid sediments, and bird and fish tissue. There are some 209 different PCB compounds available, made by substituting from 1 to 10 chlorine atoms onto a biphenyl aromatic structure. PCB compounds have very high chemical, thermal and biological stability, and a low water solubility and vapour pressure. While these useful properties contributed to their widespread use, those same properties allowed these compounds to be accumulated in the environment.

The manufacture of PCB compounds was discontinued in the United States in 1979, although these compounds continue to enter the environment from discarded electrical equipment, etc. PCB concentrations of 1-2ppm are normally the desired maxima, and levels of 10-50ppm in agricultural soils, clays or marine sediments are

considered hazardous. The dense and hydrophobic nature of PCB compounds ensures that their accumulation in river sediment is commonplace, leading to bioaccumulation in bottom dwellers and fish thus leading to entry into the human food chain. PCB compounds can reduce human disease resistance, and increase the incidence of rashes, liver ailments and headaches. Similarly, pesticides can have serious health effects on humans and animals.

Numerous investigations of ways to degrade PCB compounds and pesticides have been carried out. At present there are no widely accepted methods for the large scale remediation of water or soils contaminated with PCB compounds or pesticides. The decomposition of PCB and organochloride compounds can be effected by high temperature incineration at a typical temperature of 1300°C but the gaseous products must be quenched quickly to avoid the reformation of the PCB or the formation of undesirable side reaction products such as dioxins at 800-900°C. Such a process is complicated and with variable or uncertain outcomes. Biodegradation with microorganisms and chemical treatment are methods which require lengthy treatment periods. Photocatalytic (UV) degration of contaminated soil-water systems has also been tried but is also slow.

Ultrasound is known in the art for inducing chemical reaction processes in liquids, a field known as sonochemistry. The propagation of ultrasonic waves in a liquid generates cavitation bubbles. These bubbles implode and produce micro-regions of extreme conditions. Estimated temperatures within these micro-regions range from 2000-5000K in aqueous solution. In US5498431 a process is described for decontaminating particulate surfaces by the use of ultrasound to firstly release

mycotoxins from the particulates into an aqueous liquid followed by a chemical reaction breakdown of the contaminants by ultrasound when in the liquid. The cavitation from the ultrasound leads to a sonochemical breakdown reaction of the mycotoxin contaminants when in the aqueous liquid. In WO96/20784 a method of chemical reaction catalysis in a liquid is described which is facilitated by ultrasonic cavitation. The cavitation is aided by the presence of solid particles as a surface for 'seeding' the cavitation bubbles prior to their separation from the solid particles whereupon the bubbles cavitate (implode) in the liquid medium.

Ultrasound has been used to decompose PCB compounds that are dissolved in an aqueous solution. However, because of their low solubility, the concentration of PCB compounds in aqueous solution is very low when compared with that found adsorbed onto solids, river sediment and the like, so that such an aqueous treatment technique is largely ineffective.

It is to be understood that, if any prior art publication is referred to herein, such reference does not constitute an admission that the publication forms a part of the common general knowledge in the art, in Australia or any other country.

Summary of the Invention

In a first aspect the present invention provides a process for treating a mixture of a solid and a liquid to decompose a contaminant associated with the solid, said process including the step of subjecting the mixture to cavitation wherein at least a portion of the contaminant is chemically decomposed, the chemical decomposition occurring at or near a surface of the solid.

Such a process can provide an improved technique for the decomposition of contaminant substances by providing for localised high temperatures followed immediately by a quenching of the decomposition products (ie. by the liquid) thereby avoiding the reformation of the substance or the formation of undesirable side reaction products at certain temperatures. The technique can effectively treat contaminated solid particles at their surface where the concentration of contaminants is at its highest when compared with the aqueous phase.

In the prior art processes for the chemical decomposition of a contaminant by the use of cavitation, a physical separation of the contaminant from a substrate material into a liquid occurs so that sonochemical reactions can occur in the liquid. In the present process a physical separation of a contaminant from a substrate into a surrounding liquid is not required and the contaminant is present at or near the surface of the solid. US5498431 and WO96/20784 disclose only that chemical decomposition occurs in the surrounding liquid.

Preferably the cavitation process is effected by an ultrasonic treatment process using ultrasonic source equipment such as ultrasonic plates, probes, baths or other chambers.

Preferably the process also includes the step of mixing the solid and liquid whereby the solid is substantially suspended in the liquid to increase exposure of the mixture to cavitation.

Preferably the solid includes mineral and/or organic matter. Most preferably the solid includes one or more materials such as silica, clay, carbonaceous material, activated carbon or calcium carbonate.

In a second aspect the present invention provides a process for treating a mixture of a solid and a liquid to decompose a contaminant associated with the solid, said process including the step of subjecting the mixture to cavitation wherein at least a portion of the contaminant is chemically decomposed and wherein at least some of the solid serves to catalyse the decomposition.

Preferably in this second aspect the chemical decomposition occurs at or near a surface of the solid.

Preferably the other process steps of the second aspect are as defined in the first aspect.

In a third aspect the present invention provides a process for treating and decomposing a contaminant in a liquid which includes the contaminant, the process including the steps of:

- adsorbing the contaminant on a solid; and
- subjecting a mixture of at least some of the solid and at least some of the liquid to cavitation such that at least a portion of the contaminant associated with the solid is chemically decomposed at or near a surface of the solid.

Preferably the process steps of the third aspect are as defined in the first aspect.

Brief Description of the Drawings

Notwithstanding any other forms which may fall within the scope of the present invention, a preferred form of the invention will now be described, by way of example only, with reference to the accompanying drawings in which:

Figure 1 shows some experimental results for the decomposition of a PCB located on a silica particulate substrate as a function of time; following the treatment

of aqueous particulate suspensions in accordance with an embodiment of the invention.

Figure 2 shows some other experimental results for the decomposition of a PCB at a higher initial concentration located on a silica particulate substrate as a function of time; following the treatment of aqueous particulate suspensions in accordance with an embodiment of the invention.

Figure 3 shows some other experimental results for the decomposition of a PCB located on a silica particulate substrate as a function of time; following the treatment of aqueous particulate suspensions in accordance with an embodiment of the invention.

Figure 4 shows some other experimental results for the decomposition of a PCB located on a calcium carbonate particulate substrate as a function of time; following the treatment of aqueous particulate suspensions in accordance with an embodiment of the invention.

Figure 5 shows some experimental results for the decomposition of a pesticide (Chlordane) located on a silica particulate substrate as a function of time; following the treatment of aqueous particulate suspensions in accordance with an embodiment of the invention.

Figure 6 shows some experimental results for the decomposition of a pesticide (DDT) located on a silica particulate substrate as a function of time; following the treatment of aqueous particulate suspensions in accordance with an embodiment of the invention.

Modes for Carrying out the Invention

A process for treating a solid-liquid mixture by cavitation has been developed to decompose at least some contaminant associated with the solid particles, the

contaminant either being adsorbed into the pores of the solid or onto the surface of the solid particles.

The process includes the step of subjecting the mixture to cavitation such that a portion of the contaminant is chemically decomposed. Typically the chemical decomposition occurs at the surface of the solid particles, although the process can also occur to some extent within the pores near the surface of the solid material being treated. In the preferred embodiment the cavitation process is an ultrasonic treatment step, although other cavitation processes are applicable, for example high shear mixing.

Under the influence of ultrasound, the formation of a vapour bubble (as distinct from one formed from dissolved gases) occurs when stress in the liquid (due to the negative pressure produced during the expansion cycle of a sound wave) exceeds the tensile strength of the liquid. The stress at a solid-liquid boundary, due to the presence of an ultrasonic field, is much greater than in the bulk of a liquid. The likelihood of a vapour bubble forming at the solid-liquid boundary is around twice that in the body of liquid. This applies to both solid particle suspensions as well as to the walls of a vessel. The smaller particles are more likely to support vapour bubble nuclei because of their high surface area and surface free energy.

Large amounts of energy are released from the cavitation collapse of vapour bubbles at or near the surface of the solids. The manner of the collapse near a surface takes the form of a high velocity jet directed at that surface. This effect is capable of achieving physico-chemical changes at the particle surfaces.

The inventor has surprisingly discovered that the localised high temperatures on bubble collapse (as high as 5000K) can decompose contaminant substances such as PCB and other hazardous materials including polybrominated biphenyls (PBB), organochloride and organophosphate compounds, pesticides and the like. One of the advantages of the treatment process is that the decomposition products are quenched quickly to the temperature of the bulk fluid (at, for example, 50°C) which avoids the reformation of the PCB or the formation of undesirable side reaction products such as dioxins.

In the preferred embodiment the solid-liquid mixture being treated by such a process can also be mixed by means of an impeller or similar stirring device in a mixing vessel to cause the solid-liquid mixture to become substantially suspended. This can maximise the exposure of the particle surfaces in the mixture to cavitation. It is also possible that the mixture can be stirred simultaneously with insonation or as separate steps.

Typically the solid particles are mineral and/or organic matter for example silica (sand), calcium carbonate, carbonaceous matter including activated carbon, clay or soils and sediments containing organics and/or mixtures thereof.

The role of the solid substrate can also be to catalyse the decomposition depending upon the material chosen. The substrate can in fact catalyse the rate and the extent of the decomposition reaction. Such substrate materials may include titanium dioxide, for example (a known photocatalytic material).

The porosity of the substrate can also influence the quantity of PCB available for surface or near surface reaction. Very adsorptive or porous substrates such as

activated carbon or charcoal can adsorb a large quantity of a contaminant substance and make this material available at the surface for reaction.

The source of the ultrasound can be any suitable device which can be used to deliver sound waves of sufficient power and intensity, typically an ultrasonic bath, plate or probe source.

In use the process can provide an improved technique for the decomposition of PCB and other hazardous substances by providing a localised high temperatures followed immediately by a quenching of the decomposition products thereby avoiding the reformation of the substance or the formation of undesirable side reaction products. The technique can effectively treat contaminated solid particles by a surface reaction which is where the concentration of contaminants is highest when compared with the aqueous phase.

The process can also be applied to situations where a contaminated liquid flow requires effective treatment. Normally the use of ultrasound to treat low levels of PCB or pesticides etc when dissolved in a liquid stream is an ineffective process. Large volumes of fluid having a low concentration of contaminant are not able to be efficiently processed. As an alternative, the PCB or other contaminant can be adsorbed onto a solid substrate and the substrate then subjected to a cavitation step to effect the chemical decomposition of the much more concentrated contaminant. If a high surface area reusable material such as activated carbon or clay solids was used, the process can be repeatedly applied to a liquid stream using the same recycled solid materials.

Whilst the invention has been described with reference to a number of preferred embodiments it should

be appreciated that the invention can be embodied in many other forms.

Experimental Examples

The following experimental examples show the reduction of adsorbed PCB concentrations on solid particles following ultrasonic treatment in an aqueous pulp.

Calcium carbonate and silica (sand) solids were mixed separately with a PCB compound which had been separately dissolved in acetone to form a solution. The PCB compound selected was available under the trade name ARACLOR 1260. The mixture was then evaporated to dryness and the PCB then became surface adsorbed onto the solids. A 100g quantity of these solids and an equivalent weight of water were then agitated to produce an aqueous slurry batches of which were experimentally subjected to ultrasound at a frequency of 20kHz and a power input of 170W. The residual PCB remaining on the solids as a function of time was measured by gas chromatography.

Figure 1 depicts the reduction in measured PCB on silica solids following extended periods of sonication up to 60 minutes. The initial concentration of PCB was around 8ppm and was reduced to around 2ppm after 60 minutes, representing around 75% decomposition.

Figure 2 depicts the reduction in measured PCB on silica solids following extended periods of sonication up to 60 minutes. The initial concentration of PCB was above 50ppm, and was reduced to around 24ppm after 60 minutes representing more than 50% decomposition.

Figure 3 depicts the reduction in measured PCB on silica solids following periods of sonication up to 10 minutes. The initial concentration of PCB was around

60ppm and was reduced to around 35ppm after 10 minutes representing around 45% decomposition.

Figure 4 depicts the reduction in measured PCB on calcium carbonate solids following periods of sonication up to 10 minutes. The initial concentration of PCB was around 100ppm and was reduced to around 65ppm after 10 minutes representing around 35% decomposition.

The following experimental example shows the reduction of adsorbed DDT and chlordane concentrations on solid particles following ultrasonic treatment in an aqueous pulp.

Silica (sand) solids were mixed separately with DDT and chlordane which had been separately dissolved in acetone to form a solution. Each mixture was then evaporated to dryness, the respective pesticides then being surface adsorbed onto the solids. A 100g quantity of these solids and an equivalent weight of water were then agitated to produce an aqueous slurry batches of which were experimentally subjected to ultrasound at a frequency of 20kHz and a power input of 170W. The residual DDT and chlordane remaining on the solids as a function of time was measured by gas chromatography.

Figure 5 depicts the reduction in measured chlordane and Figure 6 the reduction in measured DDT concentration on silica solids following extended periods of sonication up to 30 minutes. The initial concentration of DDT was around 715ppm and was reduced to around 185ppm after 30 minutes, representing around 74% decomposition. In the case of the chlordane, the initial concentration of chlordane was around 715ppm and was reduced to around 270ppm after 30 minutes, representing around 62% decomposition.

CLAIMS

1. A process for treating a mixture of a solid and a liquid to decompose a contaminant associated with the solid, said process including the step of subjecting the mixture to cavitation wherein at least a portion of the contaminant is chemically decomposed, the chemical decomposition occurring at or near a surface of the solid.

2. A process for treating a mixture as claimed in claim 1 wherein the cavitation process is effected by an ultrasonic treatment process.

3. A process for treating a mixture as claimed in claim 1 or claim 2 also including the step of mixing the solid and liquid whereby the solid is substantially suspended in the liquid to increase exposure of the mixture to cavitation.

4. A process for treating a mixture as claimed in any one of the preceding claims wherein the solid includes mineral and/or organic matter.

5. A process for treating a mixture as claimed in any one of the previous claims wherein the solid includes one or more materials such as silica, clay, carbonaceous material, activated carbon or calcium carbonate.

6. A process for treating a mixture of a solid and a liquid to decompose a contaminant associated with the solid, said process including the step of subjecting the mixture to cavitation wherein at least a portion of the

contaminant is chemically decomposed and wherein at least some of the solid serves to catalyse the decomposition.

7. A process as claimed in claim 6 wherein the chemical decomposition occurs at or near the surface of the solid.

8. A process as claimed in claim 6 or claim 7 wherein the process steps are as defined in any one of claims 2 to 5.

9. A process for treating and decomposing a contaminant in a liquid which includes the contaminant, the process including the steps of:

- adsorbing the contaminant on a solid;
- subjecting a mixture of at least some of the solid and at least some of the liquid to cavitation such that at least a portion of the contaminant associated with the solid is chemically decomposed at or near a surface of the solid.

10. A process as claimed in claim 9 wherein the process steps are as defined in any one of claims 2 to 5.

11. A process for treating a mixture of a solid and a liquid, said process being substantially as herein described with reference to the accompanying examples.

12. A process for treating and decomposing a contaminant in a liquid flow which includes the contaminant, said process being substantially as herein described with reference to the accompanying examples.

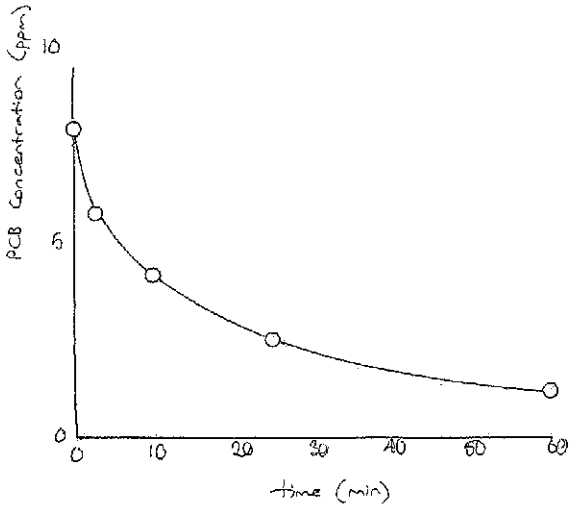


FIG. 1

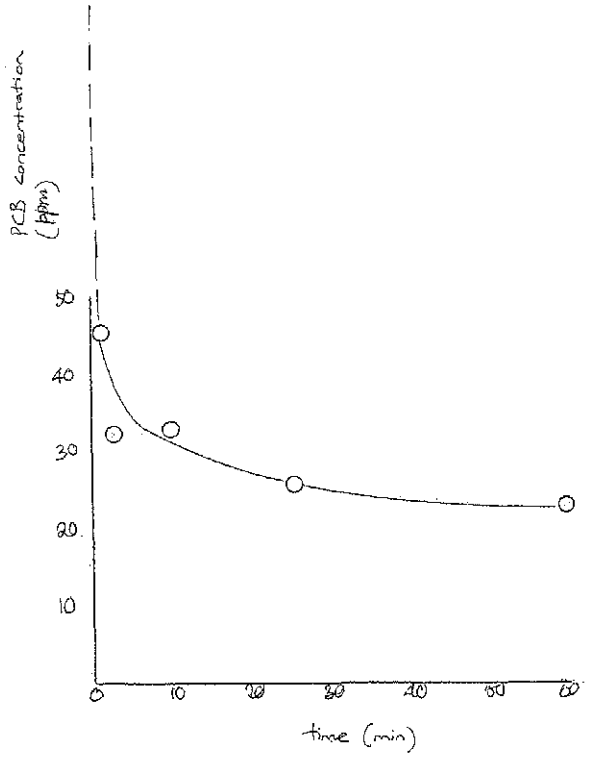


FIG. 2

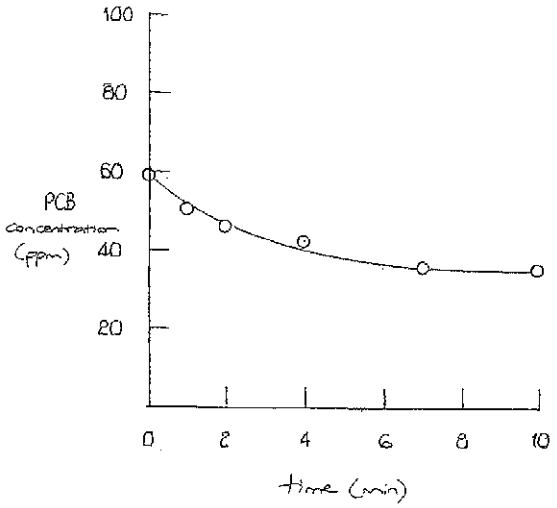


FIG. 3

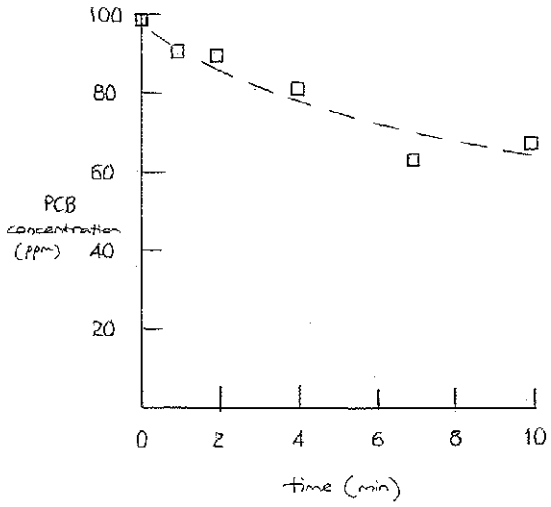


FIG. 4

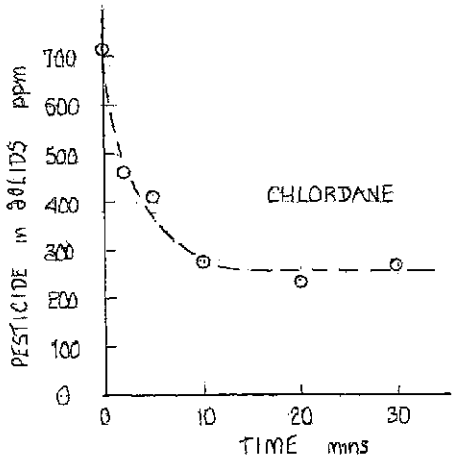

PESTICIDE in SOLIDS ppm
700
600
500
400
300
200
100
0
CHLORDANE
0
10
20
30
TIME mins

FIG. 5

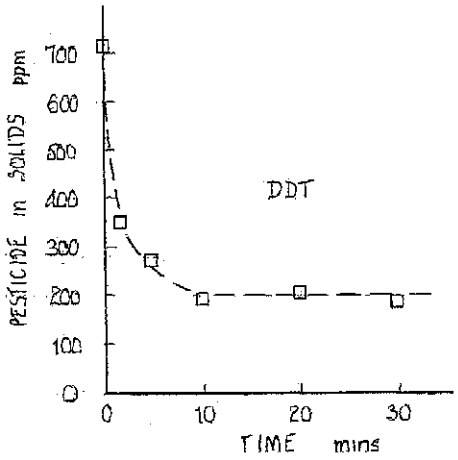

PESTICIDE in SOLIDS ppm
700
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
TIME mins
DDT

FIG. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU01/01164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. [7]: B01J 19/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC (7): B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DWPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6117334 (COURY et al.), 12 September 2000 Whole document	1-12
X	WO 00/17109 (CNAM), 30 March 2000 Whole document	1-12
X	EP 0529845 (EKOKEM OY AB), 3 March 1993 Whole document	1-12

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C [ ] See patent family annex

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
8 November 2001

Date of mailing of the international search report
19 NOV 2001

Name and mailing address of the ISA/AU
AUSTRALIAN PATENT OFFICE
PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA
E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au
Facsimile No. (02) 6285 3929

Authorized officer
ADRIAN GILLMORE
Telephone No: (02) 6283 2125

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/AU01/01164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5053141 (LAIHO), 1 October 1991 Whole document	1-12
X	US 4401131 (LAWSON), 30 August 1983 Whole document	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of Box C) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

Ｆターム(参考) 4D004 AA41 AB06 CA15 CA22 CA36 CA50 CB03 CB21 CB31 CC03
CC11 CC12
4D037 AA11 AB14 BA26 BB02 BB09 CA01
4G075 AA37 BA05 CA23 CA51 CA54 EB01

【要約の続き】
ンチされ、ＰＣＢの再形成または望ましくない副反応生成物（例えば、ダイオキシン）の形成が回避されることである。
【選択図】図２