(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3708534号

(P3708534)

(45)発行日　平成17年10月19日(2005.10.19)　(24)登録日　平成17年8月12日(2005.8.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B09C 1/02	B09B	3/00	304K
A62D 3/00	A62D	3/00	330
B01D 11/02	A62D	3/00	651
B09B 3/00	B01D	11/02	ZABZ
B09C 1/08	B09B	3/00	Z

請求項の数 35　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2003-587558(P2003-587558)
(86)(22)出願日　平成15年4月23日(2003.4.23)
(65)公表番号　特表2005-523156(P2005-523156A)
(43)公表日　平成17年8月4日(2005.8.4)
(86)国際出願番号　PCT/CA2003/000593
(87)国際公開番号　WO2003/090945
(87)国際公開日　平成15年11月6日(2003.11.6)
審査請求日　平成17年1月21日(2005.1.21)
(31)優先権主張番号　60/374,512
(32)優先日　平成14年4月23日(2002.4.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

早期審査対象出願

(73)特許権者　504394858
ソニック・エンバイロンメンタル・ソリューションズ・インコーポレイテッド
ＳＯＮＩＣ　ＥＮＶＩＲＯＮＭＥＮＴＡＬ　ＳＯＬＵＴＩＯＮＳ　ＩＮＣ.
カナダ、ブイ・６・イー　３・エックス・２　ブリティッシュ・コロンビア州、バンクーバー、ウエスト・ヘースティングズ・ストリート、１０６６、オセアニック・プラザ、スイート・２１００
(74)代理人　100064746
弁理士　深見　久郎
(74)代理人　100085132
弁理士　森田　俊雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリ塩化ビフェニールに汚染された媒体の音波処理

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリ塩化ビフェニール（ＰＣＢ）に汚染された媒体を処理するための方法であって、

ａ）　１以上の液体炭化水素を含む流体と媒体との媒体／流体混合物を形成するために、前記媒体を、１つ以上の液体炭化水素を含有する流体と組合わせるステップと、

ｂ）　ＰＣＢを媒体から流体中に抽出するために、前記混合物を１００～５００Ｈｚの周波数範囲の音声周波数で音波処理するステップと、

ｃ）　ＰＣＢを分解するために、前記媒体／流体混合物を、溶融したナトリウム含有アルカリ金属で処理するステップとを含む、方法。

【請求項２】

ポリ塩化ビフェニール（ＰＣＢ）に汚染された媒体を処理するための方法であって、

ａ）　１以上の液体炭化水素を含む媒体と流体との媒体／流体混合物を形成するために、前記媒体を、１つ以上の液体炭化水素を含有する流体と組合わせるステップと、

ｂ）　ＰＣＢを媒体から流体中に抽出するために、前記混合物を１００～５００Ｈｚの周波数範囲の音声周波数で音波処理するステップと、

ｃ）　音波処理された混合物を音波処理された媒体と音波処理された流体とに分離するステップと、

ｄ）　ＰＣＢを分解するために、前記流体を、溶融したナトリウム含有アルカリ金属で処理するステップとを含む、方法。

【請求項３】

前記音波処理するステップの前および最中に、前記スラリーを加熱する追加ステップを含む、請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】

前記媒体は土壌である、請求項１または２に記載の方法。

【請求項５】

前記媒体は、タールまたはピッチなどのバラスト残留物である、請求項１または２に記載の方法。

【請求項６】

前記流体は、水と１つ以上の液体炭化水素との混合物を含有する、請求項１または２に記載の方法。

【請求項７】

前記液体炭化水素は灯油を含む、請求項１または２に記載の方法。

【請求項８】

前記組合わせるステップの前に、前記媒体の粒子サイズを小さくする追加ステップを含み、前記小さくするステップは、前記媒体を篩にかけるステップ、粉砕するステップ、および粉末化するステップのうちの１つ以上である、請求項１または２に記載の方法。

【請求項９】

前記組合わせるステップの前に、前記媒体を空気乾燥する追加ステップを含む、請求項１または２に記載の方法。

【請求項１０】

前記処理ステップは、前記音波処理ステップの最中に起こり、前記音波処理ステップは、前記ナトリウム含有アルカリ金属を溶融するのに十分な温度で起こる、請求項１または２に記載の方法。

【請求項１１】

前記音波処理ステップは、音波処理中にガスを放出する通気孔を有する密封された容器内で起こる、請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

前記音波処理ステップは、１つ以上の入口および出口を有する容器内で起こり、前記１つ以上の入口および出口は、前記媒体／流体混合物を前記容器とポンプを搭載した貯蔵庫との間で移すことができる、請求項１０に記載の方法。

【請求項１３】

前記音波処理ステップは、前記貯蔵庫および前記音波処理容器のヘッド空間をパージするために不活性ガスを使用するステップをさらに含む、請求項１２に記載の方法。

【請求項１４】

音波処理された流体と音波処理された媒体とを分離するために、前記音波処理された媒体／流体混合物を、前記音波処理容器および前記貯蔵庫のうちの１つから静止タンクに移すステップをさらに含む、請求項１２に記載の方法。

【請求項１５】

前記分離された音波処理された流体を、ナトリウム含有アルカリ金属の存在下で、かつナトリウム含有アルカリ金属を溶融するのに十分な温度で音波処理する追加ステップを含む、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

前記分離された音波処理された媒体から残留ＰＣＢ含有炭化水素液および泡沫を取除くために、前記分離された音波処理された媒体を、浮選セル内において水で処理する追加ステップを含む、請求項１４に記載の方法。

【請求項１７】

前記浮選セルで処理された土壌は環境に対して再生される、請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

泡沫、媒体および炭化水素含有液から分離された前記浮選水は、ｐＨ調節後、環境に対して再生される、請求項１６に記載の方法。

【請求項１９】
前記泡沫は再生され、前記方法において前記流体の一部として使用される、請求項１６に記載の方法。
【請求項２０】
前記浮選セルは、泡立て剤を含む、請求項１６に記載の方法。
【請求項２１】
前記浮選セルは、炭酸ナトリウムを用いたｐＨ調節を含む、請求項１６に記載の方法。
【請求項２２】
前記音波処理ステップは、前記混合物への石灰の添加を含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項２３】
前記音波処理ステップは、前記石灰で音波処理された媒体およびナトリウム含有アルカリ金属を、ナトリウムを溶融するのに十分な温度で使用しながら繰返される、請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
前記音波処理ステップは、音波処理中にガスを放出するよう通気可能な密封容器内で起こる、請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
前記処理され、分離され、音波処理された流体は、前記方法において前記流体として使用されるよう再生される、請求項１５に記載の方法。
【請求項２６】
前記音波処理ステップは、前記混合物と直接接触する研削媒体のない音波処理装置を使用する、請求項１または２に記載の方法。
【請求項２７】
前記音波処理ステップは１００－１２０℃の温度範囲で起こる、請求項１または２に記載の方法。
【請求項２８】
前記音波処理ステップは８０－９８℃の温度範囲で起こる、請求項６に記載の方法。
【請求項２９】
前記音波処理ステップは、前記流体に接触する共振プローブを使用する、請求項１または２に記載の方法。
【請求項３０】
前記音波処理ステップは、共振部材に軸方向に取付けられた１つ以上のチャンバ内で起こる、請求項１または２に記載の方法。
【請求項３１】
前記音波処理ステップは最低温度１００℃で起こる、請求項５に記載の方法。
【請求項３２】
前記ナトリウム含有アルカリ金属は、商業的に純粋なナトリウム金属である、請求項１または２に記載の方法。
【請求項３３】
ポリ塩化ビフェニール（ＰＣＢ）に汚染された媒体を処理するための装置であって、
ａ） 前記媒体と、液体炭化水素含有流体と、混合物のＰＣＢを分解処理するための溶融したナトリウム含有アルカリ金属とを混合した媒体／流体混合物を保持するための反応容器を含み、前記反応容器は、音波処理中にガスを放出する通気孔を有しており、前記装置はさらに、
ｂ） ＰＣＢを媒体から流体に抽出するために、前記混合物を、周波数領域が１００～５００Ｈｚの音声周波数で音波処理するための、前記混合物と直接接触する研削媒体のない音波発生器と、
ｃ） 前記混合物の温度を制御し、前記溶融したナトリウム含有アルカリ金属を溶融状態に維持するための加熱器とを含む、装置。

【請求項３４】
前記音波発生器は、前記混合物に接触する共振プローブを使用する、請求項３３に記載の装置。
【請求項３５】
前記反応容器は、前記音波発生器の共振部材に軸方向に取付けられる１つ以上のチャンバからなる、請求項３３に記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
発明の分野
この発明は、ポリ塩化ビフェニール（“ＰＣＢ”）に汚染された媒体の処理に関し、特に、音波処理を介してＰＣＢを汚染された土壌から流体に抽出することに関する。
【背景技術】
【０００２】
発明の背景
土壌、またはバラストピッチ／タール残留物などの他の媒体がポリ塩化ビフェニール（以下、“ＰＣＢ”と呼ぶ）により大規模に汚染されている多数の場所の存在は、経済的でコスト効率のよい処理方法を必要としている。焼却がＰＣＢを分解できることが既に証明されているが、この形のＰＣＢ処理は塩素化したダイオキシンおよびジベンゾフランの放出に関与し、オーストラリアおよび日本などの特定の国々では既に使用が禁止されている（コスナー、パット（Costner, Pat）他、１９９８年、「蓄積された難分解性有機汚染物質の分解のための技術基準」（Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants）、化学物質安全性政府間フォーラム（Intergovernmental Forum on Chemical Safety）、会期間グループ第３回ミーティング、１９９８年１２月１～４日、日本、横浜；「現在利用可能な非焼却ＰＣＢ分解技術の調査」（Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies）、国連環境計画（United Nations Environment Programme）、２０００年８月も参照されたい）。ＰＣＢ焼却を伴わない、土壌およびバラスト残留物を含むさまざまな媒体用のコスト効率のよいＰＣＢ汚染除去方法が必要とされている。
【０００３】
ＰＣＢ（近似公式$C_{12}H_5Cl_5$）は、さまざまな商標名（たとえばアロクロール（Arochlor）１２５４、ＣＡＳ　Ｎｏ．１１０９７－６９－１）の下で製造され、電気機器において広範に、特に変圧器およびキャパシタの誘電体として使用された。ＰＣＢは、環境にとって有害なその性質が認識される前に、殺虫剤増量剤および難燃剤といった限定されない用途にも使用された（アロクロール１２５４用のＭＳＤＳを参照されたい）。工業的作業の過程で、漏出は、電気機器の製造および修理ならびにＰＣＢを用いた他の作業に関与する施設に隣接する土壌の著しい汚染をもたらした。
【０００４】
ＰＣＢ汚染材料の別の重大な源は、１９８０年より前に製造された蛍光灯バラストである。バラストは、米国連邦規制法（US Code of Federal Regulations：ＣＦＲ）パート７６１で規制されている。概要は、ミネソタ州公害防止条公報（Minnesota Pollution Control Agency Publication）に提示されている（www.pca.state.mn.us/waste/pubs/4_48f.pdf）。ＰＣＢバラストは金属回収用に処理可能であり、濃縮されたＰＣＢ残留物が残る。
【０００５】
現在、変圧器油などの工業原料は、ＰＣＢをナトリウム還元により化学的に分解する商業的作業によって処理され得る。これにより、貴重な塩基性（base）変圧器油は再使用されるようになる。しかしながら、固形廃棄物については、管理／廃棄のために現在利用可能な選択肢は、主として、（たとえば米国にある）安全な埋立地での永久保存、または、好適に制御、監視および許可された廃棄物焼却炉での焼却である。前者の作業は、廃棄物排出者による永久的な保留責務をもたらす。焼却は費用が高くつき、大気放出の危険を必

然的に伴う。

【０００６】

ＰＣＢ土壌廃棄物の分類および許容可能な廃棄に関する規制は、管轄によって異なる。カナダのブリティッシュコロンビア（British Columbia: B.C.）州についてのいくつかの代表的な規制を以下に挙げる。

【０００７】

【表１】

廃棄方法	廃棄物1kgあたりの許容可能なPCBレベル（mg）
焼却炉 または安全な埋立地	>50
工業用埋立地	>2 かつ <50
一般の埋立地	<2

【０００８】

ゲットマン（Getman）他は、米国特許第６，０４９，０２１号に、ＰＣＢに汚染された土壌の汚染除去を記載している。この特許は、以下の基本要素を組合せたさまざまな方法を用いた、土壌中のＰＣＢの分解を記載している：

・液体アンモニアによる、土壌のＰＣＢ抽出

・ＰＣＢで汚染された液体アンモニアへのナトリウム金属の溶解

・溶解したナトリウム金属による、液体アンモニア中のＰＣＢの分解。

【０００９】

この手法は土壌中のＰＣＢの高い分解を明らかに示しているが、それは以下の問題を抱えている：

・ナトリウム金属を添加する前に、アンモニアと土壌とを攪拌して冷却する必要がある（実施例４を参照）

・攪拌された容器内で有害な加圧無水アンモニアガスを用いて作業する必要がある（実施例２を参照）

・土壌へのアンモニア投与量が非常に多い。例：土壌１キログラム当たり９リットルのアンモニア（実施例３を参照）

・アンモニア含有残留廃棄物「濾過液」の生成（実施例２を参照）

・０℃と２０～４０℃（実施例４を参照）または－７８℃（実施例３を参照）との間の厄介な温度循環

・ナトリウム金属を添加する前に、アンモニアを用いて、厄介で時間がかかる多数回の土壌抽出を行なう（実施例４を参照）。

【００１０】

ピーターソン（Peterson）に発行された米国特許第５，２２８，９２１号は、ＰＣＢに汚染された土壌からＰＣＢを抽出するといった、オルガノハロゲンで汚染された土壌からオルガノハロゲンを抽出するための方法を記載している。エベレット（Everett）他に発行された米国特許第５，３７６，１８２号は、周波数が１０～６０キロヘルツの超音波を用いた、ＰＣＢ汚染土壌からのＰＣＢ抽出を記載している。これらの抽出方法はＰＣＢを土壌からうまく除去しているが、それらはＰＣＢを分解してはいない。

【００１１】

コリングス（Collings）のＰＣＴ出願ＷＯ　０２／２２２５２は、１段階プロセスでのＰＣＢの超音波分解を記載している。しかしながら、ＰＣＢ分解効率は低い（たとえば７５％、１０頁２０～２５行目）。

【００１２】

エコ・ロジック（Eco Logic）社は、ウェブページ www.eco-logic-intl.comで、「土壌

、堆積物およびスラッジ処理のためのＴＯＲＢＥＤ／ＧＰＣＲの組合せ」（The TORBED/GPCR combination for Soil, Sediment and Sludge Treatment）と題された２００１年４月付のパンフレットで、土壌などの固形物中のＰＣＢの除去および分解のための多段階プロセスを、以下のように記載している：

１．蒸発による、ＰＣＢの土壌からの高温（たとえば６００℃）熱脱離

２．水素などの還元ガスを用いた、１．からの蒸発したＰＣＢ排出ガスの高温（たとえば８７５℃）気相還元

３．ＰＣＢの還元から生成された塩化水素などの有毒ガスおよび／または腐食性ガスを回収するための、２．からの排出ガスの洗浄

４．３からの洗浄された排出ガスの圧縮および／または保存

５．４からの洗浄された排出ガスの焼却、および／または、ステップ１および／または２のそれぞれへの再利用。

【００１３】

エコ・ロジック社の方法は土壌中のＰＣＢを明らかに分解するが、それは以下の問題を抱えている：

１．有毒および／または腐食性の排出ガス（たとえば塩化水素）ならびに使用済洗浄液の生成

２．潜在的に爆発性の水素ガスの高温での使用

３．５つ以上の処理ステップ

４．エネルギを大量消費する、高温の２つの処理ステップ。

【００１４】

ナイバーグ（Nyberg）他に発行された米国特許第４，９４１，１３４号は、「共振バー」またはプローブ（図６Ａを参照）を用いた、流体媒体へのエネルギの伝達のための音波発生器を記載している。ナイバーグ他に発行された米国特許第５，００５，７７３号は、この音波発生器を研削媒体と組合せて使用し、共振部材に「軸方向に」取付けられた研削チャンバに含まれた固形物を粉砕するための方法を記載している（図９ａおよび５頁の２５～２６行目と３３～３４行目を参照）。

【００１５】

シム（Sim）他に付与された米国公開特許出願第２００３／００３６６７２号およびカナダ特許出願第２，３１６，４０９号は、ナトリウム、リチウムまたはカリウムのアルカリ分散液を用いた、バラストタール／ピッチ中のＰＣＢの分解を記載している。この技術は以下の重大な欠点を抱えている：

・ナトリウム金属インゴットよりも２～４倍高価で、タール／ピッチ中での水およびある種の酸素含有有機物（たとえばフェノール類またはカルボン酸）などの寄生剤との反応の速度により使用に危険が伴う、ナトリウム分散液の使用

・たとえば９℃（米国出願の２頁、段落［００１８］）という示唆された処理温度で沸騰または蒸発し、結果として溶剤の浪費、および／または、有毒もしくは可燃性の蒸気の放出による安全性の問題をもたらす、助溶剤（たとえばイソオクタン、メタノールおよびイソプロパノール、請求項８を参照）の使用

・ナトリウムなどのアルカリの使用に寄生する含有水分を除去するためのタール／ピッチの乾燥がなく、結果として、空気中レベルでのアルカリ金属と水との反応からの、その爆発限界を超えた水素放出、といった重大で潜在的な安全上の危険が生じる

・ＰＣＢ汚染媒体とのアルカリ接触の開始時における不活性化がなく、結果として、その爆発限界を超えた潜在的な水素放出による潜在的な安全上の危険が生じる

・出願での矛盾する教示－米国出願の１頁、段落［００１２］は、同時係属中のカナダ出願第２，３１６，４０９号の教示が「全体としてここに引用される」と述べている。カナダ特許の請求項１は、「前記内容の引火点より下での」動作を特定している。米国出願の請求項８で示唆されたメタノール、イソオクタンおよびイソプロパノールの引火点は、メルクインデックスによればそれぞれ１２℃、－１２℃および１１．７℃であり、それらは推奨処理温度よりも７８℃低い。

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１６】
装置のサイズおよびそのコストを削減するために最低数の処理ステップでＰＣＢを迅速に抽出し、効率よく分解することが可能な低温プロセス、特に、汚染場所での媒体の可動式処理にとって好適なプロセスが必要とされている。
【００１７】
発明の概要
この発明は、土壌、バラスト、およびＰＣＢに汚染された電気機器の解体からのスクラップなどの固形廃棄物を含む媒体からのＰＣＢの抽出および低温化学分解のための方法を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１８】
ＰＣＢに汚染された固形廃棄物のための処理プロセスは、以下の主要な単位動作を含む：
・好ましくは空気乾燥され、篩にかけられ、または粉砕された、土壌固形物などのＰＣＢ汚染媒体と、液体炭化水素成分を全部または一部として含む流体抽出剤との混合物の調製
・音声周波数音波混合「音波処理」を用いた土壌－流体混合物（スラリー）の激しい攪拌、および、結果として生じる、炭化水素液を含有する流体抽出剤中へのＰＣＢの抽出。そのような音波処理装置には２つの好ましいタイプ、つまり、流体と直接接触する音波処理プローブと、共振部材に軸方向に取付けられているが研削媒体は存在していない流体含有容器の音波処理とがある
・分散された溶融ナトリウムを含有するアルカリ金属との接触／反応による、ＰＣＢ、特に抽出されたＰＣＢの低温（たとえば９８℃以上）化学分解
・（ＰＣＢ分解前または後での）デカンテーションと泡沫浮選との組合せによる、炭化水素液を含有する流体抽出剤相の、固形物からの分離
・ナトリウム含有アルカリ金属に処理された（低ＰＣＢの）炭化水素を含有する流体抽出剤相を再利用して、土壌固形物などの新たなＰＣＢ汚染固形廃棄物を処理。
【発明の効果】
【００１９】
この順序の動作内で、重要な特徴は、ＰＣＢを土壌媒体から抽出流体中に抽出するために（たとえば米国特許第４，９４１，１３４号および第５，００５，７７３号にあるような）音声周波数音波発生器を使用することである。これらの機械は既に、大規模な処理能力を実証しており、多くの商業的用途にわたってそれらの可能性を示している。音波発生器の決定的な特徴は、それらが非常に強い音声周波数振動エネルギを、振動バーの各端に取付けられたチャンバに、またはバーと直接接触する流体材料に加えることができる能力にある。
【００２０】
構造および動作方法双方に関するこの発明自体、およびそのさらなる目的および利点は、以下の詳細な説明を添付図面に関連して読むことにより、容易に明らかとなる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２１】
発明の詳細な説明
この発明は、土壌、バラスト、およびＰＣＢに汚染された電気機器の解体からのスクラップなどの固形廃棄物を含む媒体からのＰＣＢの抽出および低温化学分解のための方法を提供する。
【００２２】
ＰＣＢに汚染された固形廃棄物のための処理プロセスは、以下の主要な単位動作を含む：

・好ましくは空気乾燥され、篩にかけられ、または粉砕された、土壌固形物などのＰＣＢ汚染媒体と、液体炭化水素成分を全部または一部として含む流体抽出剤との混合物の調製

・音声周波数音波混合「音波処理」を用いた土壌－流体混合物（スラリー）の激しい攪拌、および、結果として生じる、炭化水素液を含有する流体抽出剤中へのＰＣＢの抽出。そのような音波処理装置には２つの好ましいタイプ、つまり、流体と直接接触する音波処理プローブと、共振部材に軸方向に取付けられているが研削媒体は存在していない流体含有容器の音波処理とがある

・溶融ナトリウムを含有するアルカリ金属との接触／反応による、ＰＣＢ、特に抽出されたＰＣＢの低温（たとえば９８℃以上）化学分解

・（ＰＣＢ分解前または後での）デカンテーションと泡沫浮選との組合せによる、炭化水素液を含有する流体抽出剤相の、固形物からの分離

・ナトリウム含有アルカリ金属に処理された（低ＰＣＢの）炭化水素を含有する流体抽出剤相を再利用して、土壌固形物などの新たなＰＣＢ汚染固形廃棄物を処理。

【００２３】

中核となる音波発生器の技術は、順次起動される磁石を介して、電力をスチールバーでの共振振動エネルギに変換することを伴う。バーからの振動エネルギは、取付けられた「セル」に伝達され、それを通って流体材料は汲み上げられ、非常に激しい音声周波数攪拌（音波処理）を受けることができる。活発な音波処理は、このプロセスにおいて、ＰＣＢ抽出を高め、かつ抽出されたＰＣＢと溶融ナトリウム含有アルカリ金属との化学反応の速度を速めるために用いられる。音波発生器機器は、商業用途にとって十分な処理能力を有する大型の（実験台および実験室スケールを超える）低周波数音波発生器である。音波発生器は容易に搬送可能であり、現場での固着を必要としない。

【００２４】

発熱試験運転は、９０ｋＷ／反応器体積１m^3（４５０馬力１０００ＵＳガロン）から上の範囲の、２０ｋＷの発生器用の特定のエネルギ入力を示す。この電力入力の範囲は、浮選セルなどのエネルギを大量消費する工業用混合システムによって達成されるものよりも、少なくとも１桁（１０倍）大きい。電力入力が従来の混合と同様に効果的であれば、発生器の利点はエネルギ強度に比例する。高いエネルギ強度は、音波処理による非常に激しい混合が所望の化学反応の選択性または効率を向上させる化学処理動作にとって有利である。

【００２５】

音波発生器は、流体および／または液体－固形物の混合物（スラリー）を商業的に許容可能な流量で音波処理する能力を既に実証している。現在のプロトタイプマシンは、１００～５００Ｈｚの低い周波数範囲において、（図４に示すような横型タイプについては）７５ｋＷおよび２０ｋＷの出力定格で、（図３に示す）単一のドライブを有する縦型プローブ発生器については５ｋＷの出力定格で発生させる。

【００２６】

図１を参照すると、土壌およびバラストを含む固形物などのＰＣＢ汚染媒体の処理のための典型的な動作順序は、以下のとおりである：

・源または蓄積からの汚染土壌（１０）が、篩または他の従来の技術を用いてサイズにより分類される（１２）。このステップの目的は、固形物が炭化水素液含有抽出剤流体と混合される場合に汲み上げ可能であること、および、固形物が所望の時間内に抽出されるのに十分小さいことを確実にすることである。大きすぎる材料（１４）は、場合によっては、たとえば土壌中の粗い岩などは、廃棄するのに十分きれいである（１６）か、またはサイズが小さくされて（粉砕されて）（１８）サイズ分類器（１２）に戻されてもよい

・供給固形物は、空気中沸点が１２０℃を上回る灯油などの炭化水素液を含む流体抽出剤と混合され（２０）、典型的な固形物含有率が３５～７０重量％の汲み上げ可能な固形物－液体混合物（スラリー）を提供する

・調製されたスラリーは、ポンプまたは重力流により、加熱された貯蔵庫／循環ポンプ

（２２）に通され、そこでその温度は１００℃よりも高く上げられる。加熱は２つの目的を果たす。１つは、さもなくばナトリウム含有アルカリ（主要な処理試薬）と反応する遊離水分を除去することであり、もう１つは、アルカリ金属試薬が強烈な音波処理を受けると溶融するよう、処理温度をナトリウム含有アルカリ金属の融点（９８℃）よりも上に設定することである。これは、ナトリウム含有アルカリの細かい分散と、処理流体中で分解されるＰＣＢの迅速な反応とを容易にする。

【００２７】

スラリーが正しく加熱され、乾燥されると、ナトリウム金属（２４）が液体として、または溶融する固体の塊として添加される。結果として生じる３相（液体－溶融金属－固形物）の混合物が、音波発生器（２６）の反応チャンバを通って汲み上げられ、そこで強烈な混合が、ＰＣＢの抽出、および、塩化ナトリウムを形成する有機塩素とナトリウムとの反応による同時分解を容易にする（芳香族Ｃｌ＋Ｎａ→ＮａＣｌ＋芳香族；水溶性のＮａＣｌの滴定は、Ｎａ還元後のＰＣＢ分析のための標準的な方法である）

ＰＣＢ抽出およびＰＣＢ分解反応が完了すると、スラリーは、浄化された土壌から炭化水素を含有する流体抽出剤を分離するよう処理される。これはデカンテーション（２８、３０）と泡沫浮選（３２）との組合せによって達成される。泡沫浮選は、広く実践されている選鉱手法（たとえば、タガート、アーサー　Ｆ．（Taggart, Arthur F.）、「選鉱のハンドブック」（Handbook of Mineral Dressing）、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社（John Wiley and Sons Inc.）（ニューヨーク）、１９４５年、または、ゴーディン（Gaudin）、Ａ．Ｍ．、「浮選」（Flotation）、マグローヒル・ブック社（McGraw-Hill Book Co. Inc.）（ニューヨーク）１９５７年）であり、流体混合物（スラリー）への気泡の通過によって、親油性の（油または炭化水素で濡らすことができる材料、および、油または炭化水素を含有する流体）材料が抽出される。浮選プロセスは通常、ある特定の供給材料に対し、溶液条件（ｐＨ、温度）の調節、および、親油性材料の除去のために安定した泡沫相を生成する泡立て剤などの小量の化学物質の添加によって最適化される。

【００２８】

図１に同様に示されたあるプロセス選択肢は、ＰＣＢ抽出および分解の動作を分けることである。実施例で提示されるデータは、たとえばカルボキシレートまたはフェノール類といったナトリウムと反応する他の材料（寄生ナトリウム消費）をＰＣＢ固形物が含む場合に、このアプローチが好まれ得ることを示している。寄生消費物（parasitic consumers）が炭化水素含有液体抽出剤に溶けない限りでは、過剰のナトリウム含有アルカリ金属の消費は、ナトリウム含有アルカリ金属の処理の前に抽出剤を（抽出された）固形物から分離する（３４）ことにより削減され得る。

【００２９】

図１には示されていないさらに別の選択肢は、浮選段階を省略することである。この選択肢は、抽出剤油で濡れた固形物を現地市場（たとえばアスファルト舗道）が利用可能でない限り、土壌にとっては通常、有用ではない。しかしながら、炭化水素（タール）含有率が高い電気バラストおよびキャパシタなどの廃棄物については、デカンテーションおよび／または浮選によるプロセス流体の簡単な除去は、便利にかつ安全に廃棄可能な固形物をもたらし得る。

【００３０】

同様の代替的な方法を図２に示す、この場合、流体抽出剤は、水と灯油などの炭化水素含有液との混合物である。流体の水分含有率は、固形物と混合された場合に汲み上げ可能なスラリーを作るのに十分でなければならず、たとえば、３５－７０％の固形物／３０－６５％の水であり、炭化水素含有液が土壌の１０－３０重量％の範囲で添加される。

【００３１】

このアプローチと図１のアプローチとの主な違いは以下のとおりである：

・ＰＣＢ抽出が１００℃よりも低い温度で、好ましくは８０－９８℃の範囲で行なわれる

・抽出されたＰＣＢを含む炭化水素含有液が、デカンテーション（２８、３４）によっ

て水および固形物から分離され、次に、ナトリウム金属含有アルカリ（２４）を用いた乾燥およびその後の音波処理のために、１００℃を超える温度まで加熱される（３６）。

【００３２】

通常、浮選段階（３２）は、抽出された固形物から炭化水素含有液を回収するために必要とされる。

【００３３】

水／炭化水素含有液抽出の使用は、油濡れが一旦起ると油層から分離することが困難となり得るシルトまたはクレーなどのきめの細かい材料を汚染固形物が著しい比率含む場合に、好まれ得る。ＰＣＢ抽出のための水／炭化水素含有液混合物の使用は、本質的に親油性の固形物が流体の炭化水素含有液部分によって濡れることを大幅に回避する。これは、水相ｐＨの調節によって最適化可能である。

【００３４】

以下の非限定的な実施例は、この発明の有効性を示している。

【実施例】

【００３５】

実施例１

軸方向音波処理を用いた、単一容器における土壌の１段階バッチ処理

ＰＣＢ汚染土壌の試料を、カナダ、Ｂ．Ｃ．州、グレーター・バンクーバー（Greater Vancouver）にある安全な埋立地から入手した。この埋立地は、高レベル（＞５０ｐｐｍ）のＰＣＢ汚染土壌、および電気製造工場用地の取壊しおよび浄化からの残骸を含む目的のためだけに建設された。掘り出された材料から分析用に試料を採取し、＞５０ｍｇ／Ｋｇ（ｐｐｍ）のＰＣＢを含む材料をすべて、二重線を引かれてカバーされた埋立地に置いた。約２０Ｋｇの試料をまず－６メッシュの振動篩にかけて処理し、篩にかけられた土壌を、粗い丸石、コンクリート、スチールおよび残骸から分けた。

【００３６】

土壌（－６メッシュ）を空気乾燥し、次にリップルスプリッタ（固形材料の代表的なサブ試料を得るための装置、タガートを参照されたい）を用いて分割し、試験運転および分析用の代表的な試料を提供した。

【００３７】

次に、土壌の２キログラムのサブ試料を０．８Ｌの灯油と混合し、円筒形のスチール反応チャンバ内に置いた。１０ｇブロックの形のナトリウム金属をチャンバに閉鎖前に添加し、次にチャンバを２０ｋＷの音波発生器に取付けた。チャンバは、熱伝導を容易にするためにエチレングリコール不凍液が部分的に充填された加熱ジャケットを組込んだものであった。次に、取付けたチャンバを、（熱電対で測定された）装填温度が１００℃に達するまでプロパントーチで加熱した。

【００３８】

次に、チャンバ上の通気バルブを閉鎖し、発生器を６０％の電力、４３０Ｈｚの共振周波数で、５分間の期間を２回、運転させた。各間隔の後で、通気バルブを開けて蓄積された圧力を抜いた。温度は、＞１０２℃で維持した。１０分間の音波混合後、チャンバを取外し、開けて、残留ナトリウムについて内容物を試験した。何も見つからなかったため、さらに１０ｇのナトリウムを添加し、試験順序を繰返した。次に、生成物試料を分析用に以下のように採取した：

・固形物については、ヘキサン／アセトン（５０／５０）を用いた徹底的なソックスレー抽出、続いて、電子捕獲検出器を用いたガスクロマトグラフィ（ＧＣ－ＥＣＤ）

・炭化水素含有液については、ヘキサンを用いた希釈、続いてＧＣ－ＥＣＤ

・固形物油含有物については、換気された炉内での８０℃での夜通しの空気乾燥。

【００３９】

ＰＣＢ分析の結果は以下のとおりであった。

【００４０】

【表２】

試料	PCB 含有率
	mg/Kg（固形物）または mg/L（炭化水素含有液）
未処理の土壌	470
土壌．第1の10分間の試験	98
土壌．第2の試験（総時間20分）	<2
炭化水素含有液（第2の試験）	<2

【００４１】
処理された土壌は、重量比で１５．５％の炭化水素含有液を含んでいた。
【００４２】
この結果は、音波処理下での炭化水素含有液スラリー中でのナトリウムを用いた処理による、土壌に含まれたＰＣＢの＜２ｐｐｍへの分解の実現可能性を示している。
【００４３】
土壌などの異成分からなる試料に対するＧＣ－ＥＣＤ分析方法については、実際の検出限界は２ｍｇ／Ｋｇ（ｐｐｍ）である。この最初の成功した試験におけるＰＣＢ除去の程度を定量化するために、最終処理された土壌を以下によって再分析した：
・ソックスレー抽出（ヘキサン／アセトン）
・極性成分およびアスファルト成分を選択的に除去するための、フロリジル吸着筒を通した処理による抽出物の浄化
・選択イオンモード（ＳＩＭ）で動作されるガスクロマトグラフィ／質量分析（ＧＣ－ＭＳ）による、浄化された抽出物の分析。ＧＣ－ＭＳ－ＳＩＭシステムは、ターゲットとバックグラウンド応答とを区別し、０．４ｐｐｍのＰＣＢという検出限界を可能にする。この方法により、３０分間処理された試料は、＜０．４ｐｐｍのＰＣＢを含んでいた。
【００４４】
実施例２
軸方向音波処理を用いた、単一容器における土壌のバッチ処理
ＰＣＢ汚染土壌を空気乾燥し、－６メッシュの篩にかけた。２０キロワット（ｋＷ）の音波駆動装置に軸方向に取付けられた３．２リットルの音波処理容器内で、２キログラムの土壌を、０．６リットルの灯油および４５グラムの固形ナトリウム金属と混合した。プロパントーチからの熱を用いて、密封した音波処理チャンバを１１５℃まで加熱し、ナトリウム金属を溶融した。音波チャンバの加熱ジャケットは、音波処理チャンバ成分への熱伝達を補助するために、中途までエチレングリコール不凍液で充填された。１分、２分、および５分の音波混合時間間隔の後、音波処理チャンバを開けて土壌から試料を採取した。ナトリウムの存在は、分析試料への数滴の水の添加、および残留ナトリウムとの水の反応により生成される水素からの泡立ちの観察によって判断された。以下の表は、最初のＰＣＢ含有率が４２４ｐｐｍ（マイクログラム／グラム）の土壌に対して上述のアプローチを用いた、時間の関数としてのＰＣＢ分解を示している。
【００４５】

【表３】

	処理時間（分）		PCB 含有率	% PCB 分解
試料	間隔	計	(mg/Kg)	
未処理の土壌	0	0	424	0
試料　1	1	1	12.7	97.0
試料　2	2	3	8.4	98.0
試料　3	5	8	2.2	99.5

【００４６】
これらの結果は、最初、ＰＣＢ分解の速度は非常に速いが、低い土壌残留ＰＣＢ値を得るには所定温度での過剰ナトリウムの使用と延長された時間が必要となる、ということを示している。
【００４７】
実施例３
プローブ音波処理を用いた、２つの容器における土壌の１段階流体処理
この技術のスケールアップを調べるため、試験システムを以下のように構築した（図３に示す）：
・直径２４インチ、高さ６フィートのスラリー貯蔵庫／再循環タンク４６を、スケジュール８０のスチールパイプおよびプレートで構築し、脚に取付けて、ガスバーナによるタンク底部プレートの加熱を可能にした。
【００４８】
・１０ＨＰの縦型排出ポンプ４８を再循環タンク内に設置した
・直径１８インチ、高さ３フィートで４５°の円錐状の底を有する反応チャンバ４４を、２つの側方オーバーフローパイプスタブ４５（通常および高レベル）とともに作製した
・反応チャンバ４４を、循環タンク４６に隣接する傾斜した鉄骨上に取付け、オーバーフローポート４５を、循環タンク４６上の対応するパイプスタブに、直径４インチのニトリルゴムホースで接続した
・５ｋＷの縦型音波発生器４０を反応タンク４４の上に取付け、振動プローブ４２が、低いほうのオーバーフローパイプを通るオーバーフローの際には５０％浸漬し、高レベルのオーバーフローを通る放出の際には７５％浸漬するように取付けた。
【００４９】
図３に示すこのシステムにより、スラリー５０が、プロセススラリーの比較的大きな貯蔵庫４６から、音波的に攪拌される反応タンク４４を通って循環することが可能となった。
【００５０】
実施例１に記載した埋立地から新しいバルク試料を同様に入手および処理し、試験用に３３Ｋｇの土壌を調製した。
【００５１】
次に、試験を以下のように結論づけた：
・２００Ｌ（５５ガロンドラム）の灯油をポンプにより貯蔵庫に充填した
・排出ポンプを始動させ、その速度を循環流体に合わせて５００Ｌ／分（＋／－１０％）に調節した
・３３Ｋｇの土壌を再循環タンクに充填した
・タンクの底および側方に向けられたプロパンバーナにより、スラリーを（循環中に）間接的に加熱した

・循環スラリーの温度が１０５℃に達すると、試料を採取して、ＰＣＢ分解開始前（時点＝０）の土壌からのＰＣＢの抽出の程度を判断した

・１．５Ｋｇのナトリウム金属をブロックとして循環タンクに添加し、５ｋＷの発生器をオンにした

・１０５分の抽出／反応期間にわたって、循環スラリーの試料を採取した。試料は、ポンプタンク上の排水バルブからスチールバケツへと採取された。排出可能な炭化水素含有液（つまり灯油とＰＣＢ汚染抽出物）をデカンテーションによりタンクに戻し、固形の土壌試料（灯油含有率１５－１７％）を、密封可能なガラス試料容器に移し、分析実験室へ運んだ。

【００５２】

土壌分析の結果は以下のとおりであった。

【００５３】

【表４】

	音波処理時間（分）		土壌 PCB 含有率
試料	間隔	計	mg/Kg
供給土壌	なし	なし	1043
スラリー t=0	0*	0	217
スラリー t=5	5	5	104
スラリー t=38	33	38	85
スラリー t=60	22	60	23
スラリー t=105	45	105	<2

* 加熱中．約90分の循環

【００５４】

１０５分の試験の終了時、過剰ナトリウムがスラリー内に残留した。新しいバルク未処理土壌の１０４３ｐｐｍというＰＣＢ含有率は、（４３０－４７０ｐｐｍを含有する以前の試料と比較して）埋立地の不均質な性質と、商業的作業のための混合供給の望ましさとを示している。

【００５５】

最終土壌ＰＣＢ含有率＜２ｐｐｍは、より大きな規模での処理の実用性を裏付けている。

【００５６】

実施例４

軸方向音波処理を用いた、２つの容器における土壌の１段階流体処理

５ｋＷの発生器を用いた成功した流体試験に続いて、現在製造されている最大の、かつ最高出力の音波発生器である７５ｋＷの横型ユニットの使用により、商業的な実現可能性が有利となると判断された。このユニットは、鉱山環境において最小限の保守で６ヶ月間動作したことがあり、証明された信頼性という利点も有している。

【００５７】

図４を参照すると、パイロットテストシステムは以下のように変更された：

・７５ｋＷの発生器６０に取付けられた新しい反応チャンバ６２に供給するよう（以下参照）ポンプ／パイプの構成を変更する。反応チャンバ供給および放出ライン６４、６６は軸方向の入口／出口である

・スケジュール４０のスチールポンプ放出および戻りライン６４、６６を、長さ４フィートのニトリルホース６７によって発生器の振動から隔離し、（疲れ破壊の場合）軽量ニトリルゴムチューブにより二次閉じ込めされる

・短絡を最小限に抑え、混合強度を最大にするよう、新しい反応チャンバ６２を設計および製造する

０．８トンの新しいバルク試料も、実施例１に記載した場所から採取され、同様に処理されて、さまざまな動作パラメータを調べるための試験用の均一な供給を提供した。機械的操作性を確認する試運転試験の後で、７５ｋＷ発生器での最初の試験を以下のように実施した。

【００５８】

・２００Ｌの灯油をポンプタンクに充填する
・循環ポンプをオンにして、４４Ｋｇの土壌をポンプタンクに装填する
・循環タンクの底および側方でガス燃焼トーチを用いて、循環混合物を１０５℃まで加熱する
・ＰＣＢ含有率について油層から試料を採取する（試料＃１）
・１０５Ｈｚ／１０ｋＷの電力設定で発生器を始動させる（公称時間＝０分）
・運転停止してチャンバ漏洩を修理し（混合時間約２分）、タンク排出バルブから試料を採取する（試料＃２）
・１０５Ｈｚ、１０－１１ｋＷの電力での循環および音波処理でスラリーを再加熱する（４℃から１１０℃まで加熱するのに４５分間）
・１１０℃で試料＃３を採取する
・１２５ｇのナトリウム金属（１ブロック）をポンプタンクに添加する
・３０分後、試料＃４を採取する
・１２５ｇのナトリウム（１ブロック）を添加する
・１５分間音波処理する
・２５０ｇのナトリウム（２ブロック）を添加する
・ナトリウム添加の３０分後に試料＃５を採取する
・１２５ｇのナトリウム（１ブロック）を添加する
・ナトリウム添加の３０分後に試料＃６を採取する
・１２５ｇのナトリウム（１ブロック）を添加する
・ナトリウム添加３０分後に試料＃７を採取する
・１２５ｇのナトリウム（１ブロック）を添加する
・ナトリウム添加の３０分後に試料＃８を採取する
・１２５ｇのナトリウム（１ブロック）を添加する
・ナトリウム添加の３０分後に試料＃９を採取する
・１２５ｇのナトリウム（１ブロック）を添加する
・ナトリウム添加の３０分後に試料＃１０を採取する（この試料は、炭化水素含有液と土壌との分離試験用の炭化水素含有液相プラス約４Ｋｇ／２Ｌの土壌固形物についてのものであった）。

【００５９】

炭化水素含有液相分析の結果は以下のとおりであった。

【００６０】

【表５】

試料 No.	固相 PCB 含有率	炭化水素 含有液相 PCB	注
	mg/Kg	mg/L	
供給 固形物	525	－	水分 1.36%
1		180	105℃への加熱サイクル中、PCB 抽出
2		191	機械的問題のための停止前に約 2 分間の音波処理
3		247	約 45 分間の音波処理による 110℃への再加熱後
4		215	125g のナトリウム添加、110-112℃での 30 分の音波処理の後、過剰ナトリウムなし
5		127	250g のナトリウム添加、110-112℃での 30 分の音波処理の後、過剰ナトリウムなし
6		114	125g のナトリウム添加、30 分の音波処理の後
7		90	125g のナトリウム添加、30 分の音波処理の後
8		61	125g のナトリウム添加、30 分の音波処理の後
9		44	125g のナトリウム添加、30 分の音波処理の後
10		39	125g のナトリウム添加、30 分の音波処理の後 (若干のナトリウム残留物が明らか)

【００６１】

これらの結果は、７５ｋＷの発生器を用いた、スラリーへのナトリウム添加によるＰＣＢ還元の実現可能性を示している。これらの結果はまた、炭化水素含有液相ＰＣＢ濃度が（約）１２５ｍｇ／Ｌ未満に減少すると、ＰＣＢのナトリウム分解の化学的効率が下がることも示している。

【００６２】

実施例５

音波処理された炭化水素含有液と土壌との分離

前述のように、抽出およびＰＣＢ分解後、炭化水素含有液のデカンテーションにより回収された浄化土壌は、１５－１７重量％の炭化水素含有液相を含んでいる。この炭化水素含有液の回収は、プロセス経済性（炭化水素含有抽出剤のコスト）および浄化土壌の最終廃棄の双方に関連して重要である。

【００６３】

処理済土壌からの炭化水素含有液（実施例４、試料＃１０）の回収を調べるため、最初の泡沫浮選試験を以下のように実施した。

【００６４】

・炭化水素を含有し、液体が飽和した土壌（デカントされた試料＃１０）５００グラムを、２Ｌの実験室浮選セルに移す

・１．６Ｌの湯（６０℃）を添加し、土壌－炭化水素含有液－水のスラリーを、デンバーＤ４（デンバー・イクイップメント社：Denver Equipment Co.）実験室用浮選器を用いて、２分間、１５００ｒｐｍで混合する（調整する）

・攪拌機を停止させ、２分間の休止した静止後に、分離した浮動性の炭化水素含有液相をデカントする

・さらに２分間攪拌する（調整する）

・さらに湯を添加し（約０．１Ｌ）、セルオーバーフローの約１ｃｍ以内にパルプ（液

体－固形物スラリー）レベルをもたらす
・機械の空気通気バルブによって制御される空気混和を用いて、泡沫が目で見て固形物のない状態になるまで、パルプの量を湯で定期的に調節して除去される泡沫の量を補償しながら、３５分間泡沫を手で除去する
・攪拌をやめて１分間静止させる
・水をデカントする
・湿潤重量の浄化土壌を記録する
・濡れた土壌から試料を分析用に採取する。
【００６５】
浄化土壌の分析を以下を示す。
【００６６】
【表６】

試料	水分 %	(受けとられたままの) PCB 含有率 mg/Kg	(受けとられたままの) 油およびグリース mg/Kg	固形物回収 (供給の重量%, 乾燥ベース)	炭化水素含有液回収 (%)
浄化土壌 (浮選残滓)	14.6	1.7	1800	96	>98

【００６７】
これらの結果は、一般に実践される工業的プロセスである泡沫浮選が、浄化された土壌からの炭化水素含有液の回収に効果的であることを示している。なお、興味深いことに、残留炭化水素含有液が、抽出／分解試験終了時に固形物から分離されたバルク炭化水素含有液（実施例４、試料１０）と同じ（３９ｍｇ／Ｌの）ＰＣＢ含有率を含むと仮定すると、浄化土壌の残留ＰＣＢ含有率は、厳しい廃棄基準を満たすのに十分低いものの、その残留油およびグリース含有率により勘案され得るものより高い。
【００６８】
これらのデータはまた、廃棄のために許容できる程度に低いＰＣＢ含有率を浄化土壌にもたらすのに、炭化水素含有液相でのＰＣＢの完全な分解が必要ないことも示している。これはプロセス経済性にとって重要な要因である。なぜなら、実施例４の結果は、残留ＰＣＢ濃度が下がるにつれてＰＣＢのナトリウム分解の化学的効率が下がり、（約）６０ｐｐｍＰＣＢ未満では極端に非効率的になることを示すためである。
【００６９】
実施例６
添加剤を用いた、音波処理された炭化水素含有液と土壌との分離
実施例５で従った手順を、以下の修正を加えて繰返した：
・水添加物を約９０℃まで予熱した
・市販の泡立て剤（ダウフロス（Dowfroth）２５０、ポリグリコール、平均分子量＝２５０）を、総投与量２０ｇ／供給固形物１メートルトンまで段階的に添加して、化学物質が添加されなかった最初の試験で得られたものより良好な泡沫を生成し、保持した
・パルプ（液体－固形物スラリー）のｐＨを、炭酸ナトリウム（０．５Ｋｇ／供給１メートルトン）を用いて、１１．５に調節した。
【００７０】
この試験からの浄化土壌の分析は、以下を示した。
【００７１】

【表７】

試料	PCB 含有率 mg/Kg	油およびグリース mg/Kg	固形物回収 (供給の重量% 乾燥ベース)	炭化水素含有液 回収 (%)
浄化土壌 (洗選残渣)	<1	421	95	>99

【００７２】
これらのデータは、炭化水素含有液と土壌との分離に対する泡沫浮選の有用性を裏付けており、プロセスを最適化するためにｐＨおよび泡立て剤投与量などの条件の操作が使用可能であることを示している。
【００７３】
実施例７
炭化水素含有液抽出剤を用いた、２つの容器における土壌の２段階流体処理
土壌は、ナトリウム含有アルカリとの反応についてＰＣＢと対抗するかもしれない、さまざまな量の有機物質および他の材料を含んでいる。ＰＣＢ抽出動作と分解動作とを分ける効果を調べるため、以下のテスト手順を実行した：
・実施例４の試験からの使用済炭化水素含有液１５０Ｌを、ＰＣＢ土壌バルク試料４５．７Ｋｇとともに循環タンクに戻した
・この混合物を１１０－１１５℃まで加熱し、７５ｋＷの音波発生器チャンバを介して１５０Ｈｚ、１０－１２ｋＷの電力で３時間処理した。（注：発生器の最大７５ｋＷに対して低い電力設定を使用することは、スケールアップの次の段階で達成されるものと同様の混合力強度を供給することに基づいたものである。発生器の各端でチャンバを使用すること（たとえば米国特許第５，００５，７７３号の図９Ａも参照）、および電力を７５ｋＷに高めることは、同じ電力入力（ｋＷ／トン）を約１５倍の材料、つまり０．６－１トンのバッチサイズに提供する。処理時間を延長すること、またはより多くの発生器を提供することによって、より大きなバッチが同等の電力入力で処理可能である）。
【００７４】
この試験からの炭化水素含有液相試料を分析し、以下を示した。
【００７５】
【表８】

試料 No.	音波処理時間（分）	PCB mg/L	注
0	0	44	再利用された炭化水素含有液
1	15	190	45分間の加熱 プラス 15分間の音波処理からの抽出
2	45	215	
3	135	213	
4	195	219	

【００７６】
ＰＣＢ分析結果の精度は通常＋／－１０％であるため、これらのデータは、４５分以内でのほぼ完全な反応と、加熱時間＋１５分の音波処理内での＞９０％の抽出とを示している。

【００７７】
反応済のスラリーを循環タンクから排出させ、炭化水素含有液と土壌との１次分離を、手動のデカンテーションにより行なった。回収された炭化水素含有液１４０Ｌを、他の試験から蓄積した使用済炭化水素含有液６０Ｌとともに循環タンクに戻した。次に、組合わされた炭化水素含有液試料を、窒素パージガス流の下で１１０℃まで加熱し、ナトリウム金属を段階的に添加しながら発生器チャンバ（１０－１１ｋＷ、１０５Ｈｚ）を通して汲み上げた。

【００７８】
試験の分析結果は以下のとおりであった。

【００７９】
【表９】

試料 No.	PCB	ナトリウム添加 (g)		注
	(mg/L)	間隔	累積	
1	271	0	0	混合された炭化水素含有液
2	177	200	200	
3	90	200	400	
4	45	200	600	

【００８０】
これらのデータは実施例４からの結果と同じ傾向を示している。つまり、残留ＰＣＢが減少し、特に１００ｐｐｍ未満になるにつれ、ＰＣＢのナトリウム還元の化学的効率は低下する。しかしながら、実施例４の結果に対し、この試験についての全体的なナトリウム効率は約２８％改良されている。

【００８１】
ナトリウム金属のコスト（カナダドル＄３／バルク１ポンド）は処理作業費の中で最も大きい単一の構成要素であることが推定されているため、ナトリウム処理の前の炭化水素含有液と土壌との分離は、このため、高い寄生ナトリウム消費を有する土壌に対する処理操作として好ましい選択肢となり得る。

【００８２】
実施例８
炭化水素含有液／水抽出剤を用いた、２つの容器における土壌の２段階流体処理
ナトリウム含有アルカリの効率は、炭化水素含有液抽出剤ではより高いＰＣＢ濃度でより良好であるため、水と炭化水素含有液との流体混合物を用いて音波抽出を実行し、炭化水素含有液相においてより高いＰＣＢ濃度を達成することを検討した。また、土壌の水溶性の成分およびより親油性の成分（おそらく寄生ナトリウム消費に寄与しているもの）が水相に保留されるかもしれないということも仮定した。

【００８３】
実験室スケールの詳しく調べる試験が、望ましい結果を提供したため（炭化水素含有液相において１７００ｍｇ／ＬのＰＣＢ）、パイロット試験を以下のように実行した：
・水１１０Ｌと灯油２０Ｌとを循環タンクに装填する
・ポンプで循環させながら混合物を９２℃まで加熱する
・４６．３Ｋｇのバルク土壌試料を装填する
・試料を採取する（炭化水素含有液、つまり、灯油が豊富な相）
・循環スラリーを激しく混合するために発生器を１０－１１ｋＷに設定する
・１２０分で、炭化水素含有液相分析および土壌浄化試験（以下を参照）のために、循環スラリーから試料を採取する。

【００８４】
炭化水素含有液相分析の結果は以下のとおりであった。
【００８５】
【表１０】

試料 No.	音波抽出時間 (分)	PCB 含有率 mg/L	注
1	0	1616	高温ポンプ循環
2	120	1747	音波処理

【００８６】
これらの結果は、水と炭化水素含有液との流体混合物を用いた土壌の抽出により、炭化水素含有液相の高いＰＣＢ含有率を得る実用性を裏付けている。
【００８７】
最終的な土壌の浄化を評価するために、１２０分のスラリー試料を以下のように処理した：
・静止した固形物から流体炭化水素含有液相および水相をデカントする
・流体相混合物を９０℃まで加熱する
・分離用の漏斗へ移して（沈降した）水相をデカントする
・（飽和した）土壌固形物５００ｇを、実施例５に記載した浮選試験装置に移す
・水と炭化水素含有液との分離からの水相（約１．７５Ｌ）をセルに添加し、泡沫をオーバフローさせる
・２分間調整（混合）し、次に３０分間浮選する。（試験全体にわたり、溶液のｐＨは１１．７である；最初の浮選の質は劣っているが、それは試験全体を通して向上する）
・浮選を停止し、残った水をデカントする
・土壌の湿潤重量を記録する
・土壌を１晩中空気乾燥させ、乾燥重量を記録する
・土壌試料をＰＣＢ分析用に提出する。
【００８８】
浄化土壌のパラメータは以下のとおりであった：
（５００ｇの湿潤供給からの）湿潤重量　３９５ｇ（～８０％の回収）
乾燥重量　３３５ｇ
乾燥ベースのＰＣＢ含有率　４８ｍｇ／Ｋｇ。
【００８９】
これらの結果は、土壌ＰＣＢ含有率の＞９０％を、水－炭化水素含有液抽出の単一の段階で回収して、炭化水素含有液相のＰＣＢ含有率を１７５０ｍｇの範囲で生成する実用性を実証している。浄化土壌のＰＣＢ含有率は、適用可能な廃棄基準に対してぎりぎりであった（安全な埋立地へ廃棄するには、ＰＣＢは最大５０ｐｐｍであり、一方、ＰＣＢが＞５０ｐｐｍの廃棄物については、焼却または他のＰＣＢ分解手法が必要とされる）。このため、低ＰＣＢの炭化水素含有液を用いた抽出の第２の逆流段階が、水と炭化水素含有液との音波処理で必要とされる。
【００９０】
水－炭化水素含有液デカンテーションからの炭化水素含有液相を、実験室の（低強度）混合システムに移し、１１０－１１０℃まで加熱し、増分投与量の顆粒（３×０．１ｍｍ）ナトリウムで処理して、高ＰＣＢの炭化水素含有液抽出物を用いてナトリウムＰＣＢ反応の効率を調べ、以下の結果を得た。
【００９１】

【表１１】

試料 No.	PCB (mg/L)	ナトリウム投与量 (g/L)		注
		間隔	累積	
1	1832	0	0	蒸発のため、濃度は1747から増加
2	126	2.6	2.6	明らかに高いナトリウム効率
3	34	2.6	5.2	低PCBでの効率損失

【００９２】

これらのデータは、実施例７の結果と比較して、ナトリウム効率の著しい向上を示している。１８３２ｍｇ／Ｌから１２６ｍｇ／ＬへのＰＣＢ還元（９３％の分解）に対し、ナトリウム消費は、実施例７では４５ｍｇ／Ｋｇに達するのに３０倍であったのに比べ、化学量論のたった５倍であった。ＰＣＢの１２６ｍｇ／Ｌから３４ｍｇ／Ｌへの還元については、化学量論的な過剰ナトリウム要件は約８７倍に増加し、それは、（ナトリウム効率という点における）高ＰＣＢ含有率の炭化水素含有液相抽出物の望ましさを明らかに示している。しかしながら、この実施例における（１８３２ｍｇ／Ｌから３４ｍｇ／Ｌへの）全体的な効率は化学量論の約１０倍であり、これは、実施例７での化学量論の３０倍に対し、非常に著しい向上である。

【００９３】

実施例９

電気バラストからのＰＣＢの抽出および分解

濃縮されたバラストタールの試料を、Ｂ．Ｃ．州リッチモンド（Richmond）のコンテック社（Contech Ltd.）から入手した。コンテック社は、独自の技術（低温摩耗洗浄）を用いてスクラップＰＣＢバラストから金属成分を回収する企業である。通常＜４０ｍｇ／ＫｇのＰＣＢを含む金属破片は、銅再利用事業に売却される。残留金属、紙および残骸を有する分離されたタール状の（高ＰＣＢの）破片は、分解のために、アルバータ（Alberta）州の認可有害廃棄物焼却炉業者に出荷される。

【００９４】

提供されたバラストタール試料（１１．１Ｋｇ、体積約１８Ｌ、つまり低いバルク密度）を、まずパイロットシステムにおいて以下のように処理した：

・１００Ｌの新しい灯油と１１．１Ｋｇのバラストタールとを循環タンクに移し、ポンプで循環させながら１０５℃まで加熱する（Ｔ＞６０℃で２時間の接触時間）

・不活性ガス流および音波発生器を１０ｋＷで始動させる

・１５分の音波抽出の後で、炭化水素含有液相のＰＣＢ用にベースライン試料を採取し、段階的ナトリウム添加を始める。

【００９５】

この試験の最初の段階は、１６５分の音波処理の後、高いナトリウム需要、および比較的大きな分散されていないタール粒子の目視観察という２つの理由のために、停止された。バラスト成分についての文献の見直しを行ない、これにより、空気を送り込まれたアスファルト成分が高比率のフェノール類（実質上酸性）材料を含むことが明らかとなった。

【００９６】

次に、試験システムを再始動させ、各々１５０ｇの粗い生石灰と細かい生石灰（酸化カルシウム）とを添加して、混合物の酸性（ナトリウム消費）成分を中和した。次に、試料をさらに２７０分間、音波処理および段階的ナトリウム添加で処理した。

【００９７】

試験データは以下のように要約される。

【００９８】

【表１２】

試料 No.	PCB		ナトリウム添加		注
	固形物 (mg/Kg)	炭化水素含有液 mg/L	間隔	累積	
バラストタール	1200	•	•	•	試料が不均質なため ±20%
#1	•	112	0	0	
#2	•	112	125	125	
#3	•	105	0	125	
#4	60	97	150	275	
#5	43	92	0	275	
270分後、停止 30kg/トンの石灰を添加して再始動					
1A	•	106	0	275	加熱における抽出増加に注意
2A	•	9	125	400	ナトリウム効率における明らかな大きな改良
3A	•	6	125	525	
4A	•	8	0	525	
5A	4	7	0	525	

【００９９】

これらのデータは、音波処理およびナトリウムＰＣＢ還元によって灯油内のバラストタールを処理する実用性を裏付けており、また、ナトリウム効率に関する生石灰の添加の好ましい効果も示している。

【０１００】

４３ｐｐｍの残留ＰＣＢ含有率を達成するために必要な高温音波処理の時間（２７０分）は、バラストタールの（土壌に対して）困難な抽出挙動を示している。しかしながら、これは、比較的粗かった（～１０％＋１／４インチ）供給材料の粉砕によって緩和され得る。

【０１０１】

実施例１０

確認試験－石灰の添加により改良されたナトリウム効率

実施例９の手順に従って、さらに別の試験を、以下の調節を加えて行なった：

・新しいバラスト試料を使用して、供給のタール含有率を、２９Ｋｇ／灯油１００Ｌに増加させた

・ナトリウム添加前の音波混合時間を９時間に増加させた

・８時間の混合後に（つまり第１のナトリウム添加の１時間前に）、石灰（５０ｇ／タール１Ｋｇ）をタール－灯油スラリーに添加した

・ナトリウムを２回の１．０ｇ／Ｌ（１００ｇ／炭化水素含有液相１００Ｌ）の投与量で段階的に添加し、ナトリウムの添加と次に続く試料採取との間の混合時間を２時間とし

て、完全な反応を確実にした。

【０１０２】

分析的な結果は以下のように要約される。

【０１０３】

【表１３】

試料No.	PCB		ナトリウム投与量 (g/100 L)		注
	固形物 (mg/L)	液体 (mg/L)	間隔	累積	
バラストタール	1760	-	-	-	試料が不均質なため±20%
1，液体抽出物	-	510	0	0	
2，第1の還元	-	180	100	100	最初のナトリウム効率の大きな増加
3，第2の還元	-	57	100	200	実施例9の試料1A+2Aと同等

【０１０４】

この試験における最初の炭化水素抽出物のＰＣＢ含有率は、実施例９のものよりも高かったが、これは、より高い比率（実施例９での１１．１Ｋｇに対し、２９Ｋｇ／１００Ｌ）、および新しい試料のより高いＰＣＢ含有率（１７６０ｍｇ／Ｋｇ）によるものであった。

【０１０５】

この試験における最初のナトリウム効率に対する石灰添加の効果は、実施例９の試料＃１と試料＃５との間での炭化水素ＰＣＢ含有率の変化（ナトリウム２７５ｇ／抽出物１００Ｌの添加後、ＰＣＢは１１２ｍｇ／Ｌから９２ｍｇ／Ｌに低下）と、任意のナトリウム添加前に石灰が添加されたこの試験におけるナトリウム１００ｇ／１００Ｌの添加後のＰＣＢの５１０ｍｇ／Ｌから１８０ｍｇ／Ｌへの低下とを比較することによって示される。このテストにおける最初のナトリウム効率は、実施例９（石灰添加前）よりも約６０倍高い。

【０１０６】

この実施例における第２のナトリウム処理については、ＰＣＢ含有率の低下（１００ｇ／１００Ｌのナトリウム添加に対し、試料３－２；１５０－５７＝１２３ｍｇ／Ｌ）は、実施例９の第２段階（１２５ｇ／１００Ｌのナトリウム添加に対し、試料２Ａ対１Ａ；１０６－９＝９７ｍｇ／Ｌ）と比べて優っている。しかしながら、この実施例（試料２および３）と実施例９（試料１Ａおよび２Ａ）との間のナトリウム効率比はたった１．６である。より低いＰＣＢ濃度でのより低いナトリウム効率という前述の傾向を考慮すると、これらの結果は同等であると考えられる。

【０１０７】

全体的に、この実施例の結果は、炭化水素ＰＣＢ抽出／ナトリウムＰＣＢ分解によるバラストタールの処理におけるナトリウム効率に対する石灰添加の好ましい効果を裏付けている。

【０１０８】

したがって、例示的な実施例を参照してこの発明を説明してきたが、この説明は限定的な意味で解釈されるよう意図されてはいない。例示的な実施例のさまざまな修正、およびこの発明の他の実施例は、この説明を参照すれば当業者には明らかである。したがって、添付された特許請求の範囲が、任意のそのような修正または実施例を、この発明の範囲内

に収まるものとして網羅することが考えられる。

【図面の簡単な説明】

【０１０９】

【図１】液体炭化水素抽出流体を使用したＰＣＢ抽出のためのプロセス概略図である。

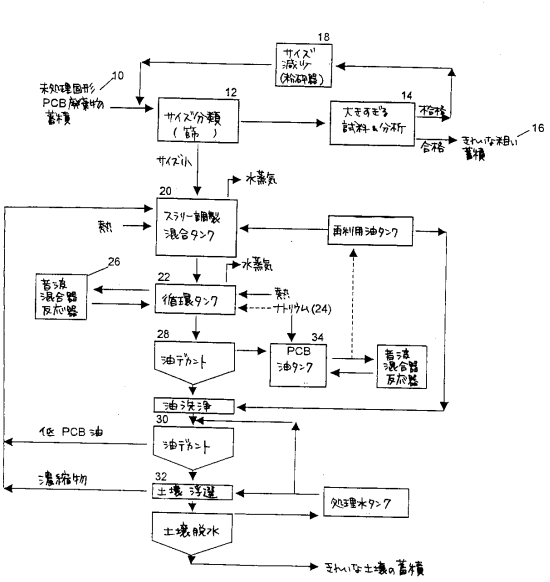
【図２】水と液体炭化水素抽出流体との組合せを使用したＰＣＢ抽出のためのプロセス概略図である。

【図３】５ｋＷの縦型音波発生器を使用した抽出システムについての概略図である。

【図４】７５ｋＷの音波発生器を使用した抽出システムについての概略図である。

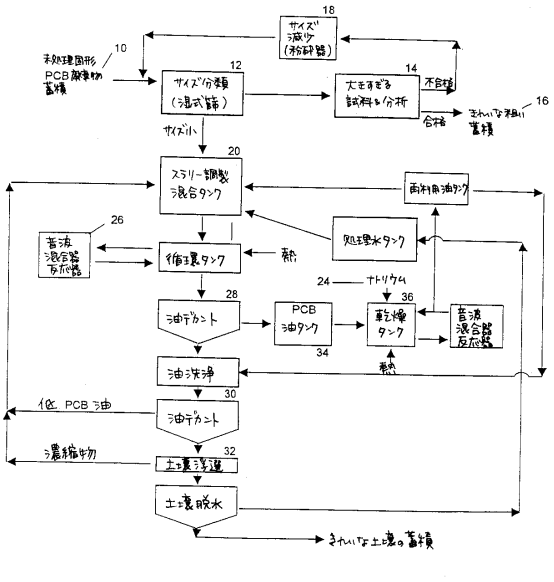
【図１】

FIGURE 1



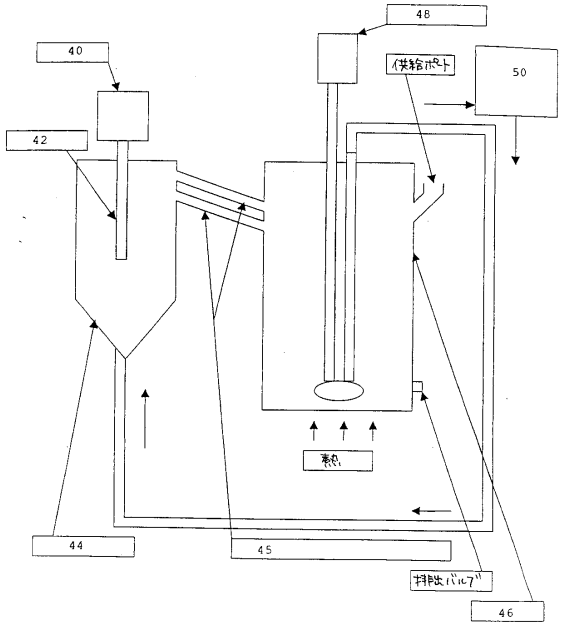
【図２】

FIGURE 2



【図３】

FIGURE 3



【図４】

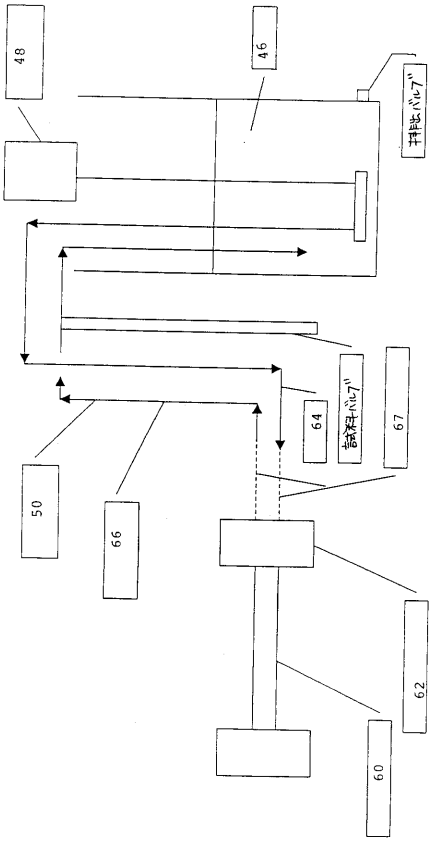


FIGURE 4

フロントページの続き

(74)代理人 100083703
弁理士 仲村 義平
(74)代理人 100096781
弁理士 堀井 豊
(74)代理人 100098316
弁理士 野田 久登
(74)代理人 100109162
弁理士 酒井 將行
(72)発明者 ハント，ローリー
カナダ、ブイ・４・イー １・エム・８ ブリティッシュ・コロンビア州、デルタ、ボンド・ブールバード、１１０２１
(72)発明者 マッキンリー，ジム
カナダ、ブイ・７・エヌ ３・アール・１ ブリティッシュ・コロンビア州、ノース・バンクーバー、ノーウッド・アベニュ、３８９３
(72)発明者 マクエルロイ，ロッド
カナダ、ブイ・６・アール ２・ティ・４ ブリティッシュ・コロンビア州、バンクーバー、ウエスト・サーティーンス・アベニュ、４０８６

審査官 小久保 勝伊

(56)参考文献 特開平１１－０７６９７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３３４２５１（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５１４４０５（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４４６５５９０（ＵＳ，Ａ）
特開２００１－１０４９４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０７９１０９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B09B 3/00
B09C 1/02、1/08
A62D 3/00