

平成23年度  
庄原市県立広島大学研究開発助成事業  
報告会資料

# 亜/超臨界流体による サーモスイッチング式POPs分解装置の開発

(平成21年度採択課題)

説明者（研究代表者）：県立広島大学 生命環境学部 環境科学科

研究責任者：准教授 三苫 好治

研究分担者： 准教授 崎田省吾

協力企業：福軸商工株式会社

所在地：庄原市西本町四丁目4番13号

装置開発責任者： 代表取締役社長 小林詳一

担当者： 取締役部長 高市芳武

# 研究開発の概要

本研究開発では、**県立広島大学生命環境学部三苫准教授**の研究テーマ【**土壌中の環境汚染物質の無害化技術**】及び同じく**崎田准教授**の研究テーマ【**重金属類の炭酸固定化技術**】を基盤技術とし、庄原市内に本社を置く**福軸商工株式会社**（代表取締役社長 **小林詳一様**、主業務：各種装置製作と販売）と連携し、**移動式小型土壌改良装置のコア技術を確立すること並びに展開先を開拓すること**を目的としています。この技術が実機化されれば、環境汚染の浄化のみならず、悪臭等で問題の有機性残渣の適正処理にも効果を発揮し、**さらに原理的には放射性セシウム等の不溶化にも応用できます。**

# 背景

○土壤中POPsの処理問題が深刻化（不良債権化）

特にPCBsトランス油等の保管状況が悪く、多数の汚染土壌（例えば備北丘陵公園でも）

\*POPsとは、残留性の高い有機物質のことでPCBやダイオキシンなど。

○重金属による複合汚染の存在も明らか

⇒ 複合汚染も !!

# 目的

汚染土壌の多くは重金属汚染との複合汚染であることが多いため、POPs処理と重金属処理を同時に行うことが可能な小型処理装置を開発したい。また、新たな展開先を開拓したい。

# 日本におけるPCBsやダイオキシン土壤汚染の実例

カテゴリー (年度)	エリア	汚染源	環境基準	検出濃度
土壌 (2010~)	さいたま市	廃棄物焼却場 (休止状態)	ダイオキシン: 1,000 pgTEQ/g	3,900~8,600 pgTEQ/g <sup>1)</sup>
工場跡地 (2005~)	東京	電解工場		1,000~100,000 pgTEQ/g <sup>1)</sup>
底質 (2000~)	東京湾	下水と 産業廃棄物	ダイオキシン: 150 pgTEQ/g	81~19,000 pgTEQ/g <sup>1)</sup>
工場内土壌 (2003~)	大阪府 <i>etc.</i>	PCBsを含む コンデンサ	PCBs : N.D. <sup>2)</sup> (溶出試験)	0.0007 ppm <sup>3)</sup> (地下水:6.8ppm)

1) HRGC-HRMS, TEQ: Toxicity Equivalency Quantity-WHO/IPCS-1998.

2) N.D.: 検出不可

3) GC-ECD



土壤環境はより悪化している！

# 実験室スケールでの従来の分解方法

	方法	処理条件	課題	Lit.
1	燃焼/熱分解	850°C以上	過剰な エネルギー投入	a
2	アルカリ剤存在下の加熱処理	CaO etc. 350°C		b
3	超臨界条件での処理	647.3K, 22.12MPa		c
4	Birch還元による分解	NH <sub>3</sub> 中の アルカリ金属etc.	水分の影響	d
5	ヒドリド分解	LiAlH <sub>4</sub> , NaBH <sub>4</sub> etc.		e
6	触媒分解	均一/不均一	高コスト	f
7	メカノケミカル法	特殊な装置		g
8	電解還元			h
9	光化学分解			広域を長期間照射
10	生物学的方法	適切な成育条件	制御	j

Lit.: <sup>a</sup>Hagenmaier, H.; Horch, K.; Fahlenkamp, H.; Schetter, G. *Chemosphere*, **1991**, 23, 1429., <sup>b</sup>Oku, A.; Tomari, K.; Kamada, T.; Yamada, E.; Miyata, H.; Aozasa, O. *Chemosphere*, **1995**, 31, 3873., <sup>c</sup>Sako, T.; Sato, M.; Sugeta, T.; Otake, K.; Tsugumi, M. (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1997**, 327, 678., <sup>d</sup>Kawai, T.; Otsuka, T.; Ogura, M.; Konishi, Y.; Kato, O.; Nishimura, H. (Shinko Pantec Co. Ltd.) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2002**, P2002-121, 155A., <sup>e</sup>Stojkovski, S.; Markovec, L. M.; Magee, R. J. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, 51, 407., <sup>f</sup>Ukisu, Y.; Miyadera, T.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 40, 141., <sup>g</sup>Rowlands, S. A.; Hall, A. K.; McCormick, P. G.; Street, R.; Hart, R. J.; Ebell, G. F.; Donecker, P. *Nature* **1994**, 367, 223., <sup>h</sup>Zhang, S.; Rusling, J. F. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1375., <sup>i</sup>Ishikawa, M.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8864., <sup>j</sup>Bumpus, J. A.; Tien, M.; Wright, D.; Aust, S. D. *Science* **1985**, 228, 1434.

# 日本で実用化された PCBsやダイオキシン汚染土壌の無害化技術

会社	MITSUI Eng. Shipbuild. Co., Ltd.	TOSHIBA Co. etc. (シ ｽｰﾁ-法)	KOBELCO Eco-So. CO.,LTD.
処理方式	熱分解+酸化分解	熱分離+熱分解	熱分離/熱分解+化学分解
残渣利用性	使用不可能		
排出ガス	活性炭による吸着→処分		
温度/°C	450～600	熱分離:400～700, 熱分解:1,100	600
VOC 処理	可能		
重金属	選択的に浄化		
エネルギー 投入	3,400 MJ/t	4,600 MJ/t	9,800 MJ/t
ランニング コスト <sup>1)</sup>	70,000 円/t	93,000 円/t	115,000 円/t

1) 10,000 t の土壌を処理するための概算コスト (設備、薬剤、人件費も含む)



やはりここでも、  
分解効率を維持しつつ、如何に、  
複合汚染に対処するかが課題に！



# ● 主な既存技術とその課題：

既存技術	ゾルチーム法：土壌処理	金属Na法：溶液／土壌処理
課題	高分解率を維持することに主眼が置かれ、処理温度が過度に高く設定。	Naを利用するため、土壌の二次利用に制限（Naは材料強度を落とし、オイルによる汚染あり）。
	共通：小型化が難しく、おサイバ処理に不向き （大規模汚染土壌処理に向く）	

# ● 提案技術の新規性・進歩性：

## 異なる臨界流体による抽出と分解過程の連続化・同時処理



特許申請中

特許庁HPからの検索結果（H23.9.23日現在）：

- ・キーワード「CO<sub>2</sub> 超臨界 亜臨界水 ダイオキシン 土壌」で0件。
- ・キーワード「亜臨界 ダイオキシン 超臨界」で8件ヒット。しかし、連続式はない。

# 課題解決法と目標値、及び達成状況：

☆有機物をCO<sub>2</sub>で抽出し、水で焼くというイメージです。

1. 極度に高温高圧（＝超臨界状態）の水は、有機物を分解する力（焼く力）を持ちます。
2. 有機物を「有機廃棄物」に置き換えれば、環境浄化技術となります。
3. 有機廃棄物は固相に吸着するため、抽出には超臨界状態の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）が適しています。
4. 二酸化炭素は水に溶け、一部重金属と炭酸塩を形成するために、重金属不溶化の一助となります。
5. 「抽出」と「分解」とを一連の装置内で完結することで、従来の単独型より低コスト化及び小型化を達成します。

## <PCBs汚染土壌>

3,000ppm程度→10ppm以下（底質の環境基準以下）⇒**達成！特許化**

\* **脱塩素化した分解物が得られる！**

\* **水酸化カルシウム等が反応促進！**

## <重金属>

第二種特定有害物質の不溶化達成。

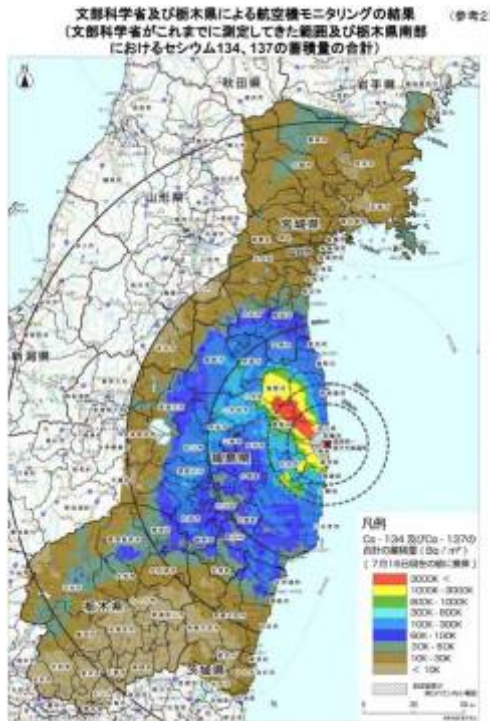
**セシウム不溶化にも応用可！**





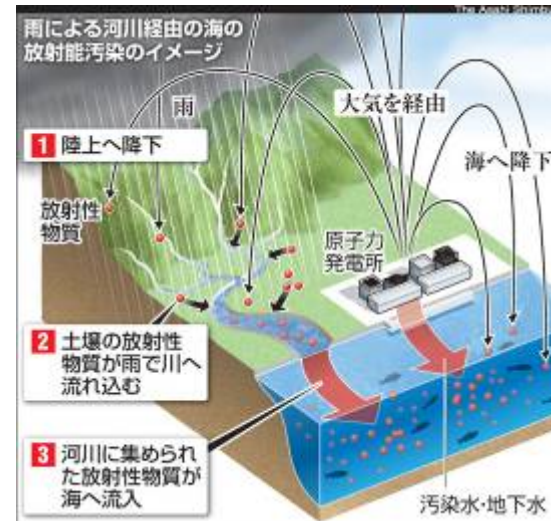
# セシウム汚染の現状

原発事故で生じた汚染物は既に広範囲に及んでいます。



出典 [http://radioactivity.mext.go.jp/ja/1940/2011/08/1940\\_0830\\_1.pdf](http://radioactivity.mext.go.jp/ja/1940/2011/08/1940_0830_1.pdf)

放射性汚染物が雨水などでさらに拡散する恐れあり。



出典 <http://agata107.ktkr.net/wj/medcal/2011/06/post-6.html>

今後は!?

対策はあるのか!?

- 土壌洗浄技術 ⇒ 二次処理が必要 (洗浄水)
- ファイトレメディエーション法 ⇒ 夾雑物の影響や生育条件に制約



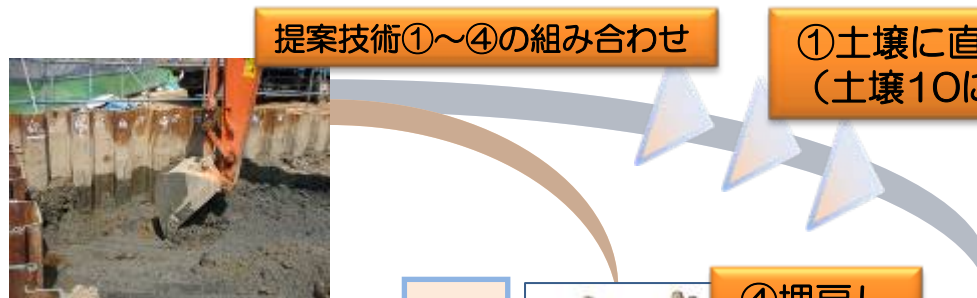
新たな**廃棄物の発生を抑え、** **确实・簡便**に処理できる新技術が切望される

# 安全で安価な施工イメージ

現状対策：

汚染表土をフレコンバック\*1に詰め、下層土と入れ替え  
しかし、このままでは、漏れたとき2次汚染発生か!?

汚染物の不溶化で解決!



汚染土壌

現状

不溶化対策なし

④埋戻し

処理土壌

地中に浸出せず、安全性向上

処理全般にわたって  
一貫した非加熱

現状のみでは  
不完全

より安全性向上

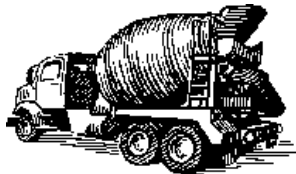
装置小型化容易・  
安全運転可

この処理により



← ナノカルシウム

特願2010-231354  
(出願人：県立広島大学，広島大学)



②既存攪拌機を利用可

③無焼成処理で成型【協力企業】

無焼成・無排水・無廃棄で成型可



埋戻し場所に応じてサイズ可変

特長  
油、腐葉物質、さらに高濃度塩といった夾雑物に強い。  
既存の固化技術への展開が容易。

さらに、協力企業開発の  
常温固化技術との組み合わせで  
高度化を図っている!

平成23年9月16日~17日：中国新聞, NHK, RCCで報道  
NEDO採択テーマ (課題ID:09B35003a), 【平成25年度まで研究継続】  
H23.9.20-23 大学見本市にて展示：東京国際フォーラム

# 不溶化のイメージと新展開

【ナノ粒子の凝集体】

不溶化助剤

不溶化剤

セシウム汚染水

【報道された技術による手順】

汚染物との攪拌処理 ⇒ 膜形成による不溶化  
(金属カルシウム/酸化カルシウム → 水酸化カルシウム)

【亜/超臨界流体の利用時の手順】

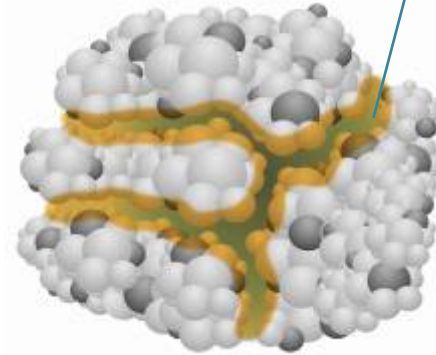
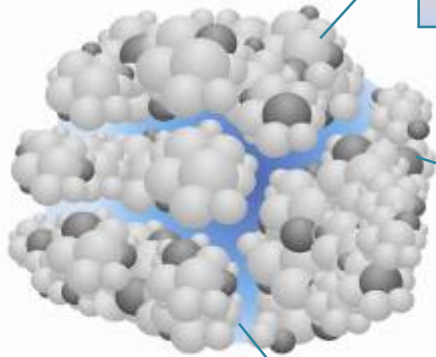
処理開始時に加える助剤を酸化カルシウムを主成分とすれば、  
ほぼ類似の手順（操作）で対応可能！  
(水酸化カルシウム/酸化カルシウムが触媒で、かつ、水分も必要＝類似条件)

さらに、瞬時に固相表面を炭酸化（緻密になる）できる本技術  
は、重金属やセシウムを強力かつ迅速に封じ込めることができる。

塩化セシウム\*（セシウムのなかで水溶性の高い形態）を  
検出下限値以下に不溶化可能

\*安定同位体Cs133であり、放射性物質ではありません。

水と接触させ、不  
溶性物質で膜を形  
成し、セシウムを  
固化する



# 事業化・商品化等の具体例 ～直接利用の場合～

- PCBsの分解処理  
(土壤に限らず、溶液状PCBs処理のアイデア・実績有)
- 農薬の安全で安価な処理
- 化学プラントで不用となった中間体処理
- ダイオキシン類を含む汚染物処理
- 迅速なセシウム不溶化処理

# 想定される業界

- 建設・土木関連業界
  - POPs、VOCs、重金属などの汚染土壌の処理
- 化学メーカー
  - 社内にある含塩素化合物類の自社処理
- 化学プラント製造メーカー
  - 分解対象物を処理するための装置開発・販売
- 汚染物や廃棄物の中間処理業者
  - 燃焼以外の中間処理

## 研究開発課題の実用化・事業化の目途について：

開発項目	開発期間中	短期（2年）	中期（5年）	長期（7年）
汚染土壌	基本技術の確立	特許化	プロトタイプ製作	市場投入

☆POPsと重金属を同時に無害化！

（市場投入までのストーリー）

- 特許（POPs分解＋重金属不溶化法と装置）を申請（県大＋福軸）⇒オンリーワン化
  - 特許申請後1年以内に優先権主張（方法：POPs分解＋重金属固定化）をします。
  - 本事業終了後にプロトタイプの開発（福軸商工(株)主導で展開：0.3t/hrサイズ製作）。
- さらに、福軸商工(株)は特許貸し出しも視野に入れています。
- 小規模現場に対してプロトタイプによるビジネスも検討しています。
  - 主なビジネスとして、装置製造・販売・リース＋建設業者の施工(庄原市内の建設業者とのタイアップも視野)を目指します。

\*土壌処理事業に参入するには、国土交通省に登録し、指定を受ける必要があります。



## 研究開発課題の応用分野（庄原市における成果の活用法）：

- 家畜糞尿系処理（悪臭を出さず糞尿を分解）
- 生ゴミ系処理（食品加工残渣等を数分で分解。処理物は堆肥へ）
- 木質系処理（処理残渣を発酵に利用するとエタノール生産速度が向上）
- 医療系処理（殺菌作用も）

## 地域との具体的な連携可能性

土壌処理という巨大なマーケットに打って出ることによって、庄原市内の連携企業をはじめ、施工関連の企業の収益を上げます。装置製作に必要な部材等は、庄原市内の福軸商工(株)との関連企業へ発注を集中し、可能な限り市内企業の収益を上げます。一方、土壌処理だけではなく、庄原市内で処理に困っている農産物の残渣や糞尿なども処理することができます。処理物は堆肥として販売可能です。JA等との連携で、庄原市内でのマーケットの開拓によるビジネス化を模索することも視野に入れています。

# お問い合わせ先

県立広島大学地域連携センター 教授 佐伯 達志

〒734-8558 広島市南区宇品東一丁目1番71号（宇品キャンパス）

TEL：082-251-9534

FAX：082-251-9405

Email：saekit@pu-hiroshima.ac.jp

県立広島大学 生命環境学部 環境科学科 准教授 三苫 好治

〒727-0023 庄原市七塚町562番地（庄原キャンパス）

TEL：0824-74-1748

FAX：0824-74-1748

Email：mitomay@pu-hiroshima.ac.jp

<http://ww7.enjoy.ne.jp/~mitomay/>,

<http://jglobal.jst.go.jp/public/20090422/200901037961248867>