

機関番号：34315

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20360244

研究課題名（和文）液化ジメチルエーテルによる底質中 PCBs・ダイオキシン類の除去プロセスの構築

研究課題名（英文）Removal of PCDDs/DFs and PCBs from contaminated sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant.

研究代表者

武田 信生（TAKEDA NOBUO）

立命館大学・総合理工学研究機構・教授

研究者番号：20026256

研究成果の概要（和文）：

本研究は、汚染底質を対象に、液化ジメチルエーテル(液化 DME)を用いた PCBs・ダイオキシン類の除去プロセスを構築することを目的とした。液化 DME による抽出では、回分式抽出 10min × 3 バッチにおいて最も効率的に PCBs を抽出することができ、この際の PCBs 抽出率は 91.5% であった。液化 DME の再利用・回収は、5 回の再利用でほとんど PCBs 抽出能が低下せず、ほぼ全ての DME を回収できた。抽出された PCBs は、Fenton 反応により求めた最適条件で、排水基準を達成した。最終的に分解を含めた全体システムについて LCCO₂ 評価を実施したところ、1mgTEQ-DXNs 分解あたり 526.3kg-CO₂ と算出され、他の技術よりも優れていることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

We investigated whether polychlorinated biphenyls (PCBs) and dioxins could be removed from river sediment by solvent extraction using liquefied dimethyl ether (DME) as the extractant. The efficiency of solvent extraction for the removal of organic contaminants and water is quite high. Moreover, it can be carried out under moderate pressure (0.6-0.8 MPa) at room temperature. The extractant can be recovered from the extract and reused in this process.

Firstly, we compared extracting characteristics of the continuous processing with that of batch processing. We found that the latter showed quite low water extraction efficiency in comparison with the former although PCBs extraction showed high efficiency in both.

Secondly, we estimated the amount of DME that was recovered after extraction. We found that 98.6~102.2% of DME could be recovered. The extraction efficiency of the recovered DME is similar to that of the pure DME.

Thirdly, we investigated the optimum condition for reaching best PCBs decomposition rate in Fenton's reaction to treat extract. Under the condition of 120 min reaction time and the four times addition of Fe²⁺:H₂O₂ reagent at the concentration of 30mM:1000mM, almost 100% of PCBs was decomposed.

Finally, we carried out the LCCO₂ analysis of this process. It was evaluated 526.3kg-CO₂/mgTEQ(decomposed-DXNs) and we concluded that this process is more suitable than the other processes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2009 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：土壌・水環境

科研費の分科・細目：土木工学・土壌環境システム

キーワード：ジメチルエーテル、汚染底質、ポリ塩化ビフェニル、ダイオキシン類、
浄化、溶媒抽出、脱水、常温

1. 研究開始当初の背景

底質とは、湖沼や海域、河川、港湾など水域の底にたまった表層土の堆積物のことである。これら堆積物には、不法投棄などの人為的汚染によりポリ塩化ビフェニル類(以下、PCBs)、ダイオキシン類等の有害物質が含まれることがある。これらは、脂溶性であるため水中での生物濃縮性が高く、日本人の摂取の約9割が魚介類の摂取由来と推定されていることから¹⁾、汚染底質からのPCBs・ダイオキシン類の除去は環境保全、とくに「食の安全」にとって極めて重要な課題となっている。

2000年のダイオキシン類対策特別措置法の施行、2002年のダイオキシン類の底質環境基準(150pg-TEQ/g-dry)の公示、施行にともなって、環境省の調査や各地方自治体の独自調査により、高濃度のダイオキシン類底質汚染箇所が存在することが公表されている²⁾。加えてPCBsのうちコプラナーPCBsはダイオキシン類に含まれることから、これらの調査にともなって新たなPCBs底質汚染箇所も明らかになってきている³⁾。

PCBsやダイオキシン類に汚染された底質の処理方法としては、覆砂や原位置固化処理といった汚染底質の移動を伴わない方法や、底質を浚渫・掘削して除去する方法が主流である。しかし、PCBsやダイオキシン類は自然界における分解速度が非常に遅いことを考慮すると、これらは根本的な解決法ではなく弥縫策といえる。また処理には、一般には工期を短くする必要があるとともに、対象が、水分や有機分を多く含み莫大な量であることから⁴⁾、今後、根本的な解決として、底質中のPCBsやダイオキシン類の、経済的かつ効率的な無害化処理が必要となる。

しかし、底質中のダイオキシン類の分解無害化処理技術は未だ確立されていない。様々

な技術の開発が行われているところであるが、いずれの技術も単位処理量あたりの費用が高額で、大量の汚染底質の発生が想定される河川・湖沼への適用は容易ではない。したがって、安価で効率的な処理ができる技術が望まれている。

2. 研究の目的

PCBsやダイオキシン類に汚染された土壌や底質の処理方法の一つに、溶媒抽出法がある。本法は有機溶媒を用いて汚染土壌・底質中のPCBsやダイオキシン類を抽出除去する方法であり、溶融や焼却に比べ、エネルギー消費量が少ない点や、大規模な排ガス処理装置を必要としない点で優れている。しかし、抽出処理後の土壌や底質中には溶媒が残留するため、高度な加熱装置を用いて溶媒を分離・蒸留・精製する必要があることなどが課題とされる⁵⁾。

本研究は、汚染底質中PCBsの抽出溶媒として、有機溶媒としての性質を有する液化ジメチルエーテル(以下、液化DME)に着目する。液化DMEは7.6(gH₂O/100g-液化DME)の水溶解度を有し、液化DMEを用いて底質中PCBsの抽出を行うと、同時に水分も除去でき減容化が期待できる。また、DMEは常温、常圧では気体で存在し、5-6気圧で液化することから、加圧下で抽出を行い、処理後は大気圧に戻すことで、DMEと抽出対象、および抽出物との分離が容易となる。さらに、気化したDMEは再び液化し、繰り返し利用が期待できる。現在、これらの点を生かし、高含水率な褐炭や、下水汚泥の脱水が検討されてきており、エネルギー消費も従来の熱を利用した場合に比較して低減できるとされている。

しかし、液化DMEにより、底質中のPCBsやダイオキシン類の抽出を検討した例はこ

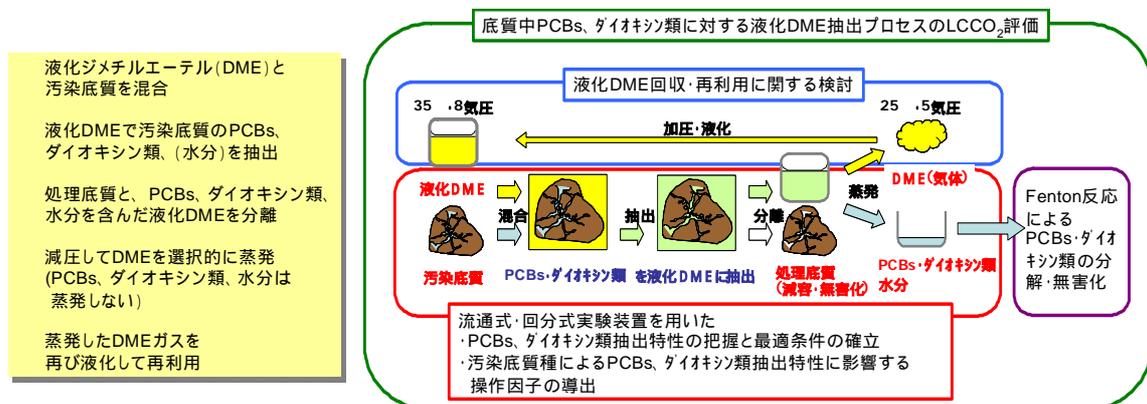


図-1 本研究で対象とする汚染底質中PCBs、ダイオキシン類の除去プロセスと検討項目

れまで実績がなく、かつ本法は溶媒抽出法であり、液中に抽出除去された PCBs、ダイオキシン類の分解も必要となる。

そこで、本研究の目的は、液化 DME により底質中の PCBs・ダイオキシン類を効率的に抽出除去するプロセスを実験的に評価するとともに、抽出された PCBs の分解も実験的に検討し、最終的には全体プロセスの LCCO₂ 評価を行って、構築することを目的とした。

具体的に、本研究で対象としたプロセスのフロー、実施事項を図 1 に示した。

平成 20 年度は、PCBs 汚染底質を主たる対象試料とし、DME 流通式の試験装置を用いて、底質の種類、液化 DME 線速度や液固比(液化 DME 量/底質量)等をパラメータとして変化させ、PCBs の抽出特性や同時脱水特性を明らかにした。また一部の試料についてはダイオキシン類の抽出特性も明らかにした。

平成 21 年度は、回分式の実験装置を用いて、液化 DME による汚染底質中 PCBs の除去実験を行い、最適な抽出時間、抽出回数を明らかにするとともに、底質中 PCBs の液化 DME 相への動的な抽出挙動や、物質移動定数等を明らかにした。次に、本プロセスにおける、液化 DME の回収・再利用実験を繰り返し行い、その過程での DME のプロセスからの損失、および PCBs・水分抽出能の変化を評価した。

平成 22 年度は、本プロセスにより抽出された分離液中の PCBs を対象に、促進酸化処理として Fenton 反応による分解を実験的に検討し、PCBs の排水基準を満たすような Fenton 反応の操作条件を明らかにした。最後にこれまでの実験結果を基に、トータルプロセスにおける LCCO₂ 解析を行い、従来技術との比較を行って、本プロセスの優位性や技術の位置づけを明らかにした。

3. 研究の方法

(1) 底質試料

底質試料は、大阪府の正蓮寺川から採取した PCBs 汚染底質を数種使用した。これらの試料について、粒径分布、含水率、全有機炭素、金属類、PCBs 分析、一部の試料については、ダイオキシン類の分析を行った。

特に、PCBs は環境省のマニュアルに従い¹⁾、アルカリ分解とヘキサンによる液液抽出を行った後、濃縮・クリーンアップした検液を GC-MS(QP2010: 島津製作所製)にて分析した。

(2) PCBs、ダイオキシン類の抽出実験

実験装置・方法 図-2 に実験装置の全体概略図を示した。実験装置は、液化 DME 充填部、サンプル充填部、および分離液貯留部、液化 DME 回収部(耐圧硝子工業製、TVS-1 シリーズ、HPG-96-5、HPG-96-3、TVS-1 シリーズ)から構成され、ドラフトチャンバー内に設置した。まず、底質を所定の粒径 2、4~4.5、

6mm(各条件でいずれかに統一)の球状にし、サンプル充填部に 1g-wet、あるいは 5g-wet 充填した。実験操作は、エタノールと氷で冷却・加圧した液化 DME (PURE4.8LP 住友精化製)を N₂ ガス(ZERO-A 住友精化製)加圧により後段のサンプル充填部へ押し出し、サンプル充填部の底質に所定量の液化 DME を接触させた。抽出実験では所定の接触時間の後、分離液貯留部を大気圧に開放し、そこに溜まった抽出液中の液化 DME のみを揮発させた。揮発させた DME は活性炭カラムを通過させた。

実験後、抽出後の汚染底質、分離液、活性炭中の水分や PCBs を測定し、液化 DME による抽出挙動を把握した。また一部のサンプルについては、ダイオキシン類の分析も行った。

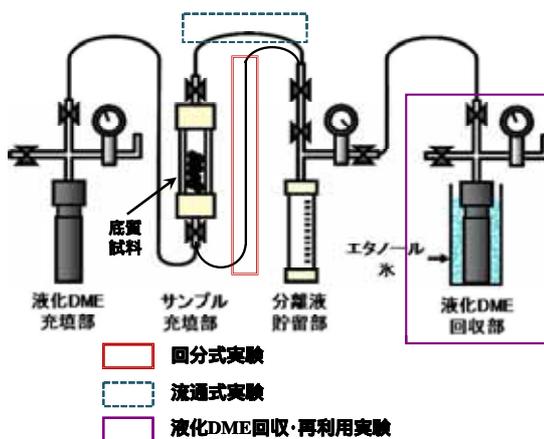


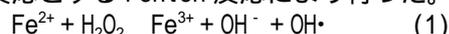
図-2 実験装置図

(3) 液化 DME の回収・再利用実験

DME 回収・再利用実験は図-2 に示す流通式実験で行った。実験操作は抽出実験終了後に、装置を大気圧に開放し、揮発させた DME を後段の液化 DME 回収部で回収した。DME の回収はエタノールと氷で冷却させることで行った。回収した液化 DME を再び抽出溶媒として用いることで、再度抽出実験を行い、繰り返し利用性を評価した。

(4) 抽出液中 PCBs の Fenton 反応による分解実験

抽出液中 PCBs の分解実験は、以下の式を開始反応とする Fenton 反応により行った。



実験はバッチ式で行った。まず、対象液の pH が 3 となるよう硫酸水溶液にて調整した。その後、Fe²⁺として所定量の FeSO₄ 水溶液を添加し、所定量の H₂O₂ 水溶液を添加することで反応を開始した。反応中は振とう装置

(THOMAS 社製 T-2)で振とう(120 回/min)を行った。なお、実抽出液で検討する前に、汚染底質に直接 Fenton 試薬を加えた場合、また純水系での基礎検討として、所定濃度の PCBs 水溶液を作成、対象とした実験も実施した。

PCBs 抽出、液化 DME 回収・再利用、および

抽出液中の PCBs の分解、実験のそれぞれに

表-1 各実験条件(試料 G は汚染土壌)

操作因子		単位	値
試料		-	A, B, C, D, E, F, G, H
抽出実験	充填量	g-wet	1(流通式), 5(回分式)
	液固比(液化DME/試料)	mL/g	10~180
	線速度(流通式)	mm/sec	0.132~1.584
	浸漬時間(回分式)	min/バッチ	10~40
	バッチ数(回分式)	回	1~4
	底質試料径	mm	2, 4, 6
回収・再利用実験	再利用回数	回	1~5
Fenton分解実験	FeSO ₄ 添加量	mM	0~300
	H ₂ O ₂ 添加量	mM	0~10,000
	振とう時間	min	0~120

について、実験条件を表-1 にまとめた。

4. 研究成果

(1) 液化 DME による底質中 PCBs・ダイオキシン類の抽出

流通式実験装置により、液化 DME による抽出実験を行った結果、底質にかかわらず、液固比の増加に伴って、底質中の水分、PCBs が高度に抽出除去できることが明らかとなった。また、図-3 に底質径 4mm、液固比 60mL/g、とし、5 種の試料について抽出時間(線速度)を変化させた際の PCBs の抽出傾向を示した。

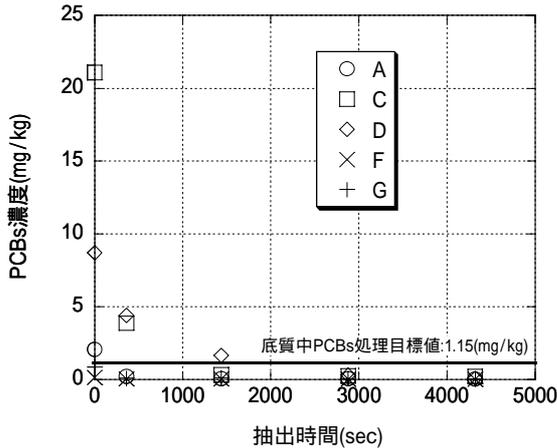


図3 抽出時間(線速度変化)と底質中 PCBs 濃度の関係

図中の処理目標値は、PCBs の底質暫定除去基準 10mg/kg と、底質中ダイオキシン類の環境基準 150pgTEQ/g を同時に満たすように、サンプリング箇所の底質に対して一意的に設定したものである。底質 D に関しては、抽出時間 1,440sec では処理目標値を達成できていないが、約 1,800sec 以上(線速度: 0.63mm/sec 以下)で、全ての底質について処理目標値を達成できることが推定された。

また、粒径が小さいほど、低液固比でかつ短い抽出時間で、PCBs、水分を抽出できることも明らかになった。

次に、底質 D について、試料径 4mm、液固比 60mL、線速度 0.132mm/sec の条件で抽出を行った際の、各媒体中のダイオキシン類の測

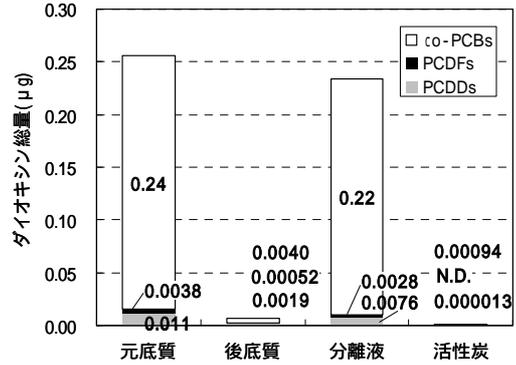


図4 各媒体中のダイオキシン類総量

定結果を図4に示す。

図4より、抽出前(元底質)のダイオキシン類と、抽出後(後底質+分離液+活性炭)は概ねマスバランスが整合していることが確認され、本条件で、co-PCBs を中心とするダイオキシン類についても約 98%以上が抽出除去可能であることが示された。この際の毒性等量は、抽出前で 660pgTEQ/g であったが、抽出後は 49pgTEQ/g となり、環境基準を下回った。

次に、図5に、回分式実験装置で行った水分、PCBs の抽出結果と、流通式実験装置で行ったほぼ同じ条件での実験結果を比較する形で示した。

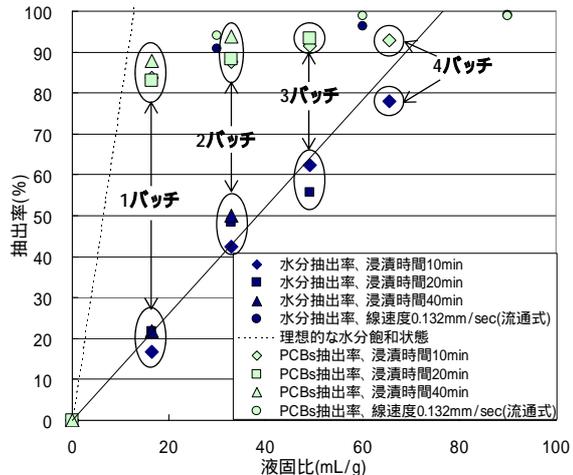


図5 回分式実験における液固比と水分・PCBs 抽出率の関係

図-5より、液固比の増加ともなって水分、PCBs 抽出率は増加した。回分式実験では、PCBs については流通式と同様の傾向を示したが、水分については、回分式では、抽出率が低く、全条件において液固比と水分抽出率に直線的な相関関係が認められた。この理由としては、回分式では、底質試料の設置状況によって、試料近傍 DME が水分飽和状態になりやすいことが原因であると考えられた。

(2) 液化 DME の回収・再利用

回収 DME の再利用時の、底質からの水分、

PCBs 抽出率の変化について検討を行った。図-6には、流通式実験装置により、線速度 0.0651mm/sec、液固比 32.8mL/g にて、未使用 DME、および回収 DME を用いた場合の抽出率を示した。再利用 1 回目とは、未使用 DME による抽出後、回収 DME により再び抽出を行った場合である。未使用 DME を用いた場合、水分 PCBs 抽出率は各 81.5、92.0%であった。再利用 1-5 回目にて水分抽出率は 77.9-81.4%、PCBs 抽出率は 91.0-93.2%であった。以上から、DME 再利用では、本条件にて水分、PCBs 抽出率は殆ど低下しないといえる。

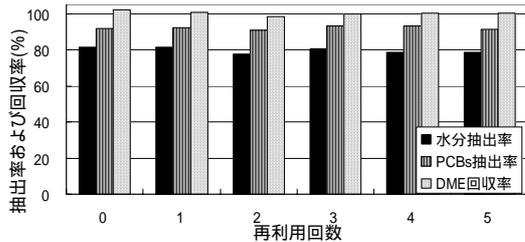


図-6 再利用実験結果

また、DME 回収率を図-6 に併せて示す。DME 回収率は 98.6-102.2%となり、使用した DME のほぼ全てが回収できた。以上より、DME を抽出溶媒として繰り返し再利用でき、新たに添加する DME 量の減少が可能であり、アセトンなどの他の溶媒を用いた手法に比較し、溶媒使用量を抑えられると考えられた。

(3) Fenton 反応による分解実験

予備検討として、底質中 PCBs の直接分解と分離液中 PCBs の分解を同条件で比較したが、分解率はそれぞれ 35%、82%程度で、分離液を対象とすることの妥当性が確認できた。

次に PCBs 水溶液 (PCBs: 360 μg/L) を作成し純水系で、PCBs の Fenton 分解を検討したところ、 $Fe^{2+}:H_2O_2 = 3:100$ が最適な試薬比であること、反応時間にもよって、 Fe^{2+} 、 H_2O_2 ともに消費されていくため、分解率を高めるには、試薬再投入が必要であった。

最後に、実分離液を対象とし、PCBs の Fenton 分解を検討した。実分離液は、底質中 PCBs の暫定除去基準、ダイオキシン類環境基準の双方を満たすよう液化 DME で回分抽出し (10min×3 バッチ:液固比 52mL/g)、得られた PCBs 含有分離液 (PCBs: 3,900 μg/L) を用いた。

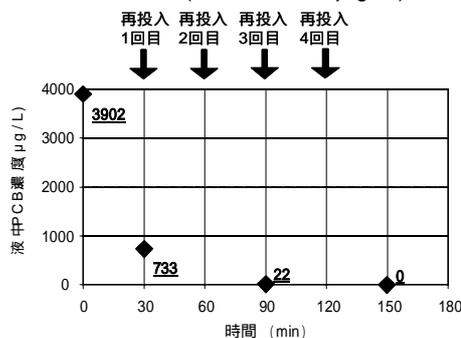


図-7 試薬の再投入による液中 PCBs 濃度の変化

図-7 に、反応時間を 150min とし、 $Fe^{2+}:H_2O_2 = 30mM:1,000mM$ の条件で、30 分間隔で、試薬再添加を 4 回 (計 5 回) の投入した場合の、液中 PCBs 濃度の変化を示す。図-7 より、4 回の Fenton 試薬再投入で最終的に 150min の時点で、液中から PCBs は検出されず (0.01 μg/L 以下)、排水基準を達成することができた。

(4) LCCO₂ 解析によるシステム評価

本プロセスにおけるエネルギー消費量を他の技術と比較する為、LCCO₂ 解析を行った。国土交通省河川局河川環境課の「底質のダイオキシン類対策技術」において、分解無害化処理技術として選別された以下の 7 技術を比較対象技術とした⁷⁾。

- A 技術: 回転焼成分解法、B 技術: 還元加熱・金属 Na 法、C 技術: 真空加熱法
- D 技術: 還元加熱法、E 技術: 間接加熱酸化分解法、F 技術: 高圧脱水還元化学分解法
- G 技術: 金属 Na による脱ハロゲン化技術

これらの技術と本プロセスでのダイオキシン類 1mgTEQ 分解相当の CO₂ 排出量を試算した結果を図-8 に示す。尚、本プロセスにおける分離液処理は、全てを Fenton 反応で行うもの、分離液中水層を Fenton 反応、油層を SD 法 (金属 Na 法) で行う 2 ケースを試算した。前者では、全 CO₂ 排出量が 526.3kg-CO₂/mgTEQ となり、他の技術の中で最も小さい値を示した B 技術では、755.4kg-CO₂/mgTEQ であり、本プロセスの優位性が確認された。

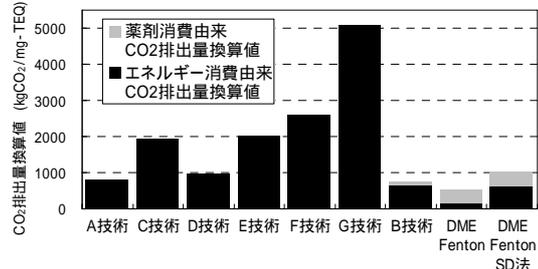


図 8 各技術における LCCO₂ 解析結果

【参考文献】

- 1) 環境省:平成 19 年度環境・循環型社会白書、第 2 部、第 5 章、第 3 節 3. (2008)
- 2) たとえば、新井ら:第 38 回水環境学会年会講演集、p.594(2004)
- 3) 大阪府西大阪治水事務所正蓮寺側総合整備事業、<http://www.pref.osaka.jp/nishiosaka/emergency/shoren-pcb.html> (2009.1.20 情報取得)
- 4) 細見: 廃棄物学会誌、16(2)、pp.73-83、2005.
- 5) 辻ら: 廃棄物学会誌、16(2)、pp.84-97、2005.
- 6) 大下ら: 環境衛生工学研究、21(3)、pp.103-106、2007
- 7) 国土交通省河川局河川環境課: 底質のダイオキシン類対策技術 (2007)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

著者名: Kazuyuki Oshita, Masaki Takaoka, Sin-ichiro Kitade, Nobuo Takeda, Hideki Kanda, Hisao Makino, Tadao Matsumoto and Shinsuke Morisawa
論文標題: Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant、雑誌名: Chemosphere、査読: 有、巻: 78、発行年: 2010、ページ: 1148-1154

著者名: 大下和徹、高岡昌輝、北出真一郎、武田信生、神田英輝、牧野尚夫、松本忠生、森澤眞輔、論文標題: 液化ジメチルエーテルを用いた PCBs 汚染底質処理の基礎検討、雑誌名: 環境衛生工学研究査読: 無、巻: 22(3)、発行年: 2008、ページ: 144-147

著者名: Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, Kitade Shin-ichiro, Takeda Nobuo, Kanda Hideaki, Makino Hisao, Matsumoto Tadao and Morisawa Shinsuke
論文標題: Application of extraction technology using liquid dimethyl ether to PCBs from river sediment、雑誌名: Organohalogen Compounds、査読: 無、巻: 70、発行年: 2008、ページ: 2264-2267

〔学会発表〕(計7件)

発表者名: 渥美幸也、発表標題: 液化ジメチルエーテルによる底質中 PCBs の回分式抽出と溶媒再利用に関する研究、学会名等: 第 47 回環境工学研究フォーラム、発表年月日: 2010 年 11 月 14 日、発表場所: 高知大学 (高知県)

発表者名: 水野忠雄、発表標題: Fenton 反応による PCBs の分解、学会名等: 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会、発表年月日: 2010 年 6 月 19 日、発表場所: 京都大学 (京都府)

発表者名: 杉村枝里子、発表標題: 液化ジメチルエーテル抽出/Fenton 酸化プロセスによる汚染底質 PCBs の除去/分解、学会名等: 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会、発表年月日: 2010 年 6 月 19 日、発表場所: 京都大学 (京都府)

発表者名: Kazuyuki Oshita、発表標題: Extraction of Water and PCBs from River Sediment, Using Liquid Dimethyl Ether as Extractant、学会名等: 5th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control (i-CIPEC 2008)、発表年月日: 2008 年 12 月 17 日、発表場所: Chiang Mai (Thailand)

発表者名: 大下和徹、発表標題: 液化ジ

メチルエーテルを用いた PCBs 汚染底質処理の基礎検討、学会名等: 第 19 回廃棄物学会研究発表会、発表年月日: 2008 年 11 月 22 日、発表場所: 京都大学 (京都府)

発表者名: Kazuyuki Oshita、発表標題: Extraction of Water and PCBs from River Sediment, Using Liquid Dimethyl Ether as Extractant、学会名等: 15th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment、発表年月日: 2008 年 9 月 2 日、発表場所: 豊橋技術科学大学 (愛知県)

発表者名: Kazuyuki Oshita、発表標題: Extraction of PCBs from River Sediment Using Liquid Dimethyl Ether as Extractant、学会名等: Interfaces Against Pollution 2008、発表年月日: 2008 年 6 月 3 日、発表場所: 京都大学 (京都府)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: 底質の処理方法及び抽出装置
発明者: 神田英輝、牧野尚夫、大下和徹、高岡昌輝、水野忠雄

権利者: 財団法人電力中央研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-178741

出願年月日: 平成 22 年 8 月 5 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計0件)

〔その他〕該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 信生 (TAKEDA NOBUO)

立命館大学・総合理工学研究機構・教授

研究者番号: 20026256

(2) 研究分担者

大下 和徹 (OSHITA KAZUYUKI)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 90346081

高岡 昌輝 (TAKAOKA MASAKI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号: 80252485

吉原 福全 (YOSHIHARA YOSHINOBU)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号: 30174999