

## B-72 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

○ 渥美 幸也<sup>1</sup>・大下 和徹<sup>1\*</sup>・高岡 昌輝<sup>1</sup>・水野 忠雄<sup>1</sup>・森澤 眞輔<sup>1</sup>  
神田 英輝<sup>2</sup>・牧野 尚夫<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻（〒615-8540京都市西京区京都大学桂Cクラスター）

<sup>2</sup>財団法人電力中央研究所 エネルギー技術研究所（〒240-0196 神奈川県横浜須賀市長坂2-6-1）

\* E-mail: kazuyuki.oshita@fx5.ecs.kyoto-u.ac.jp

### 1. はじめに

底質には、不法投棄などの人為的汚染によりPCBs が高濃度に含まれることがある。PCBsに汚染された底質の処理方法としては「原位置固化+封じ込め」が一般的であるが、この処理は一時的にPCBsの流出を抑えるに過ぎず、底質からのPCBs除去という根本からの処理が望まれる。さらに、底質の処理は一般に工期を短くする必要があり、対象が莫大な量となることから<sup>1)</sup>、今後、経済的でかつ効率的な処理が求められる。

PCBs 汚染土壌や底質の処理方法として、溶媒によりPCBs を抽出除去する溶媒抽出法がある<sup>2)</sup>。本法は焼却等に比べ、エネルギー消費が少ない点や、大規模な排ガス処理装置を要さない点で優れるが、抽出処理後の底質中に残留した溶媒を高度な加熱装置を用いて分離・蒸留・精製する必要があることなどが課題とされる<sup>3)</sup>。

本研究は、汚染底質中PCBsの抽出溶媒として液化ジメチルエーテル(液化DME)に着目する。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<sup>4)</sup>、加圧下で抽出を行い抽出処理後は大気圧に戻すことで抽出物との分離が容易となる。気化したDME は再び液化し、繰り返し利用が期待できる。また、液化DMEは水分を溶解する性質も有するため、底質の脱水も可能となる。これまで筆者らは、DME連続流通式の実験装置を用い、汚染底質からPCBsが水分と同時に抽出できることを示してきた<sup>5)</sup>。しかし、実際の溶媒抽出プラントでは、溶媒の効率的な利用を狙い、一定時間対象物を溶媒に浸漬させる回分式が多く採用されている。また本方式の利点である、液化DMEの再利用についても、液化DMEの回収率や、抽出能変化等、未検討の部分が多い。

以上のような背景から、本研究ではこれまで用いていた連続流通式の実験装置を回分式に変え、液化 DME に

よる汚染底質中の PCBs 除去実験を行い、バッチ数や浸漬時間が水分や PCBs の抽出に及ぼす影響を明らかにし、連続流通式での結果と比較して、その違いや特性を評価することを第一の目的とした。次に、液化 DME の回収・再利用実験を繰り返し行い、DME の損失、および PCBs ・水分抽出能の変化を評価することを第二の目的とした。

### 2. 実験方法

底質試料は、大阪の正蓮寺川にかかる正蓮寺橋上流の地点で、河床からの深さが3mの部分からサンプリングされたPCBs 汚染底質を用いた。測定の結果、この底質のPCBs濃度は13.4mg/kg-dry、含水率は64.4%と算出された。

#### (1) 回分式PCBs抽出実験

実験装置の概略図を図-1 に示した。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（耐圧硝子工業製、TVS-1-500、HPG-96-5、HPG-96-3）から構成される。まず、底質を粒径6mmの球状にし、サンプル充填部下部に27mmの高さで5.0g充填した。また、

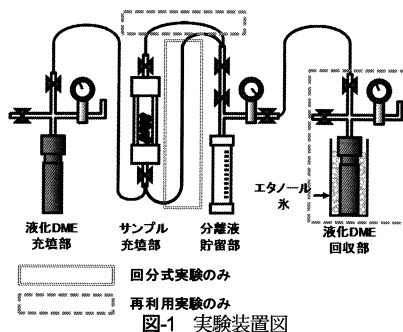


表-1 実験条件

|       | 底質重量<br>(g) | 粒径<br>(mm) | 浸漬時間<br>(min) | バッチ数<br>再利用回数 |
|-------|-------------|------------|---------------|---------------|
| 回分式抽出 | 5.0         | 6          | 10,20,40      | 1~4           |
| 再利用   | 1.0         | 4          | -             | 0~5           |

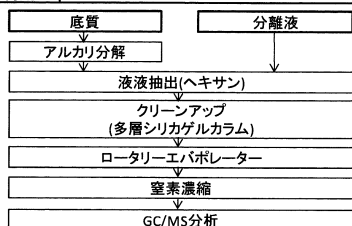


図-2 抽出・前処理フロー

実験では、サンプル充填部を底質を含め200mmの高さまで液化DMEで十分に満たすこととし、この際に必要な液化DME量は82mLであった。実験操作は、エタノールと氷で冷却・加圧した液化DME（住友精化製、PURE4.8LP）をN<sub>2</sub>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を液化DMEに浸漬させた。所定の浸漬時間の後、サンプル充填部の上からN<sub>2</sub>ガス加圧により、分離液貯留部に抽出液を押し出した。最終的に装置を大気圧に開放し、抽出液中の液化DMEのみを揮発させた。ここまでは1バッチとし、表-1の条件で抽出を繰り返し行った。

## (2) DME回収・再利用実験

DME回収・再利用実験は連続流通式で行った。装置は液化DME充填部、サンプル充填部（耐圧硝子工業製、TVS-1-100、HPG-10-5）を除き抽出実験と同様のものを使用し、後段に液化DME回収部（TVS-1-100）を追加した。操作も回分式とほぼ同様であるが、液化DMEを線速度0.0651mm/sec、液固比32.8mL/gで連続的に底質と接触させ、分離液貯留部へと流通させた。その後、装置を大気圧に開放し、抽出液中の液化DMEのみを揮発させ、分離液を得ると同時に、後段の液化DME充填部でDMEを回収した。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たが、装置の構造により、回収したDMEを厳密に全て用いることは不可能であるため、実際に使用した液化DME32.8mLのうち25mLを回収したDME、7.8mLを純粋なDMEとして実験を行った。

PCBsの分析は公定法である環境省のマニュアルに準拠し、図-2に示す前処理・分析フローの通り行った。水分は底質の元々の重量と乾燥後の重量から算出した。

## 3. 実験結果および考察

### (1) 回分式PCBs抽出実験

抽出における液固比と水分、PCBs抽出率の関係を、

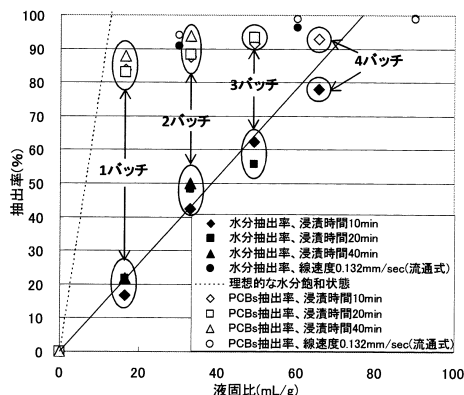


図-3 液固比と抽出率の関係

同一浸漬時間ごとに図-3に示す。なお比較として、液化DMEを用いた連続流通式の水分抽出における高岡ら<sup>9)</sup>の測定値を併せて示す。さらに、液化DMEは水分を7.6（gH<sub>2</sub>O/100g-液化DME）溶解できるため、各液固比に対する液化DMEが水分飽和するまで抽出されたとした理想的な水分抽出率の関係を図-3に破線で示す。

図-3より、液固比（バッチ数）の増加にともなって水分、PCBs抽出率は増加した。最も高い抽出率を示したのは、水分については浸漬時間10min×4バッチのときに77.9%、PCBsについては浸漬時間40min×2バッチのときに93.8%であった。回分式実験では、PCBsについては連続流通式と同様の傾向を示したが、水分については両者に明らかな差が生じた。具体的には、PCBsは連続流通式の結果と同様、低液固比から高い抽出率を示したのに対し、水分は低液固比では抽出率が低く、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、近似直線を得ることができた。この直線を液化DMEが水分で飽和した理想的な破線と比べると、この条件の回分式抽出では、液化DMEが水分飽和した理想的な場合の16.5%の水分しか抽出されていないと算出された。

液化DMEの比重は0.67g/mLであり、水の比重は1.00g/mLであるため、液化DMEに水が溶解すると、見かけの比重は0.67g/mLより大きくなると考えられる。したがって、図-1のようにサンプル充填部の下部に底質を設置している回分式実験においては、液化DMEを浸漬、静置することにより、底質の近傍に水分飽和度の高い液化DMEが集中することになり、その部分の液化DMEのみが水分抽出の溶媒として機能し、抽出された水分が液化DME全体に拡散されなかったと考えられる。このように考えた場合、図-3において、液固比と水分抽出率との関係が連続流通式よりも低く、かつ、直線で近似できるという結果も説明できる。

抽出された水分が、サンプル充填部内の液化DMEが水分飽和した場合の16.5%であったという結果は以下のように説明できる。充填した際の底質の高さは約27mmであり、サンプル充填部の高さ27mm以下における液化

DME の占める体積は式(1)で示すことができる。

$$\begin{aligned} V_L &= V_h - V_s \\ &= \left[ \left( \frac{\phi}{2} \right)^2 \times \pi \times h - \frac{4}{3} \times \left( \frac{r}{2} \right)^3 \times \pi \times n \right] \times 10^{-3} \quad (1) \\ &= 11.5 \text{ mL} \end{aligned}$$

$V_L$ : 液化 DME 体積(mL)

$V_h$ : サンプル充填部の高さ  $h$  以下での容積(mL)

$V_s$ : 底質充填体積(mL),  $n$ : 底質粒子数=30

$\phi$ : サンプル充填部内径(mm)=26.5

$h$ : 底質充填高さ(mm)=27,  $r$ : 底質粒径(mm)=6

一方, 1バッチでの液化DME使用量は82mLであり, その16.5%は13.5mLに相当し, 底質充填体積も考慮すると, サンプル充填部の高さ30.6mmの液化DME量に相当し, 底質充填高さ27mmと近い値となった。すなわち, 底質と接触, あるいはその近傍にある液化DMEのみが水分抽出に使用されたと考えられる。

これより, 液化DMEを用いたPCBs抽出では, 回分式では連続流通式に比較し低い水分抽出率となり, その結果, 分離液は少量, 高PCBs濃度となる。分離液中PCBsは分解されなければならないが, 一般にPCBs分解反応において, 低濃度よりも高濃度の方が反応速度が速く, 効率が上がるため, 分解無害化処理を考慮する際には回分式抽出に利点があると考えられる。一方連続流通式抽出では, 処理後底質の減容化が望め, 底質がPCBsだけでなく重金属汚染を伴い, 別途他のサイトへ移動が必要な場合, 運搬が容易となる利点が挙げられる。以上より, 底質の状態により, 各利点を考慮し総合的なメリットの大きい抽出方式を選択すべきと考えられる。

## (2) DME回収・再利用実験

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-4 は, 同線速度, 同液固比にて未使用 DME, および回収 DME を用いた場合の抽出率を示したものである。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時の結果である。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 抽出能はほとんど低下しないといえる。

また, DME 回収率を図-4 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, 溶媒使用量を低く抑えることができると考えられた。

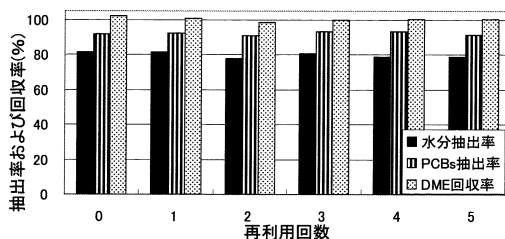


図-4 再利用実験結果

## 4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- ・ 回分式実験において, 液固比(バッチ数)を増加させるほど, 水分およびPCBsの抽出率は増加した。
- ・ 回分式実験において, 総浸漬時間を増加させても水分抽出率はほとんど変化しなかった。これは, 水分飽和度の高い DME は, 見かけの比重が大きくなり, サンプル充填部の下部に滞るためと考えられた。
- ・ 液化 DME を用いた PCBs 抽出において, 脱水の必要性を考慮し, 総合的なメリットの大きい抽出方式を選択するべきであると考えられる。
- ・ 5 回の再利用の結果, 水分抽出率は 77.9-81.4%, PCBs 抽出率は 91.0-93.2%でほとんど変化せず, 未使用 DME を用いた場合の水分, PCBs 抽出率と比較して抽出能はほとんど低下しなかった。
- ・ DME の回収率については 98.6-102.2%となり, 使用した DME のほぼ全てが回収できた。
- ・ DME を回収し再利用することで, アセトンなどの他の溶媒を用いた手法に比較し, 溶媒使用量を低く抑えることができると考えられた。

謝辞: 本研究の一部は, 京都大学工学研究科附属桂インテックセンター環境基盤工学研究部門にて実施するとともに, 平成 21 年度科学研究費(基盤研究 B 20360244)の助成を受けた。関係各位に感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 細見: 有害物質に関する底質基準と底質対策, 廃棄物学会誌, Vol.16, No.2, pp. 73-83, 2005.
- 2) 榮藤ら: 国内初, PCB 汚染土壌をオンサイト浄化, 三菱重工技報, Vol.41, No.1, pp. 34-35, 2004.
- 3) 辻ら: ダイオキシン類汚染底質の対策技術, 廃棄物学会誌, Vol.16, No.2, pp. 84-97, 2005.
- 4) 資源エネルギー庁 資源・燃料部 石油流通課: 「DME 検討会」報告書, pp.1-6, 2001.
- 5) 高岡ら: 液化ジメチルエーテルを用いた底質中 PCBs の抽出に関する研究, 環境工学フォーラム講演集, Vol.44, pp.188-190, 2008.