

19990684
厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

総括研究報告書

超臨界二酸化炭素によるダイオキシン類分析技術の研究

(NO.H11-生活-016)

主任研究者 川尻 聡

長崎菱電テクニカ株式会社

事業開発室 システム開発グループ

厚生科学研究費補助金（生活安全総合 研究事業）
（ 総括 ） 研究報告書

超臨界二酸化炭素によるダイオキシン類分析技術の研究

主任研究者 川尻 聡 長崎菱電テクニカ株式会社
事業開発室 システム開発グループ 主任研究員

研究要旨

超臨界二酸化炭素による焼却飛灰中のダイオキシン類の抽出について、抽出率向上に寄与すると考えられる走査条件(圧力、温度、時間、溶媒量、接触効率など)を最適化した。また、現在、ダイオキシン類分析の前処理において用いられているトルエン-ソックスレー抽出法と抽出率及び抽出時間について比較を行い、当該方法と同等若しくはそれ以上の抽出率を1時間程度の抽出時間で達成することができた。

分担研究者

中村 良	長崎菱電テクニカ(株) 環境技術課 研究員
廣瀬 勉	熊本大学工学部 物質生命化学科 教授
後藤元信	熊本大学工学部 物質生命化学科 助教授

進が謳われる等、国際的に早急な対応が囑望されている。特に日本は廃棄物の焼却設備の数が欧米諸国に比べて遙かに多いこと、また、その規模が小さいものが多く、不完全な燃焼排ガスが放出されている等の点でダイオキシン類による環境汚染が進んでいるといわれており(海外の環境学者の中には日本の大気、土壌、焼却灰、生物を試験サンプルに使用しているものもある)、更に迅速な対応が求められている。

A. 研究目的

ダイオキシン類は、有機塩素化合物の一種であり、平成9年2月WHOのIARCによる発ガン性リスク評価において、ダイオキシン類の一種である 2,3,7,8- tetra chloro dibenzo *p*- dioxin はヒトに対する発ガン性があると結論付ける報告が為された。ダイオキシン類の発生は非意図的であり、廃棄物の焼却過程や有機塩素化合物の生産過程等、多岐に渡る発生源が報告されているが、ダイオキシン類は急性毒性のみならず慢性毒性が高い難分解性化合物で脂溶性が高いことから、一般環境中に放出されたダイオキシン類は、環境、食品中に残留し、食物連鎖を通じて人体に摂取され、分解されずに生体中で蓄積、濃縮される。こうしたことから、平成9年5月の環境サミットにおける子供の環境保健に関する宣言において、ダイオキシン類等についての研究や情報交換の推

その対応として重要なものに、現在の汚染状況の把握、分解技術の確立、生成メカニズムの解明などが挙げられるが、ダイオキシン類の定量は、超微量領域で行わねばならないため、測定、分析が行える施設が限定される。また限定された施設においてもダイオキシン類の分析は細かい作業の積み重ねが必要となるので、他の分析に比べ膨大な時間とコストが必要となる。コストと時間の問題に関して、その原因とされるのは、煩雑な前処理工程である。これは、この前処理の成否がそのままダイオキシン類の定性・定量測定結果に影響を及ぼすためであるが、その操作の殆どが分析作業員の手に委ねられているのが現状である。中でも、分析試料からダイオキシン類を抽出する工程と抽出物を分離する工程には時間と手間を要し、分析期間の実に6~7割がここで消費される。

そこで本研究では、かかる状況を踏まえ、抽出と分離の操作が同一雰囲気かつ同一時間軸上で処理が可能と考えられる超臨界流体抽出及び吸脱着分離技術を確立しシステム化することを目標としている。

本年度の研究では、特に超臨界二酸化炭素によるダイオキシン類の抽出技術の確立に焦点を絞り、抽出操作に影響を及ぼす様々な因子について検討することを目的とした。

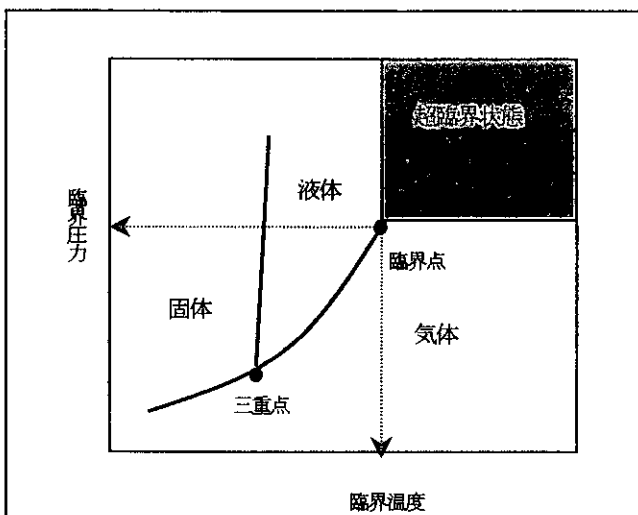
B. 研究方法

B-1. 研究理論

(1)超臨界流体について

超臨界流体は、溶媒として以下のような特徴を有している。また、超臨界状態の定義を以下、図B-1-1に示す。

- ・溶媒密度や溶媒効果は、圧力や温度の僅かな変化により調整・制御が可能である。
- ・液体に近い密度を持つため、不揮発性溶解物質に対する溶解力は、通常の有機溶媒のそれに近い能力を有している。
- ・気体に近い低粘性及び高い溶質拡散性を有しており物質移動特性においては通常の有機溶媒よりも優れている。
- ・通常の有機溶媒と同様に無機系物質に対しては極めて貧溶媒である。



図B-1-1 超臨界状態の定義

(2)超臨界二酸化炭素の特性

超臨界二酸化炭素は、上述した超臨界流体固有の性質の他に次のような特性を有する。

<臨界点が低い>

二酸化炭素の臨界温度は、31.1°C(304K)と常温に近いいため、装置に特別な昇温機構が不要で、操作も容易である。また、臨界圧力は、7.38MPaで臨界圧力としては低いレベルである。実際に流通させるときは汎用的な二酸化炭素ポンプを使用する。

<安全性が高い>

抽出溶媒として使用される有機溶媒は一般的に毒性が強く、その殆どが可燃性液体である。その中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトンなどは、抽出能力は秀でていたものの、発ガン性などの毒性があり可燃性が高い危険物で取り扱いに制限がある。一方、二酸化炭素は、無毒、非燃性で常温常圧下では不活性な流体であるため安全性が高い。

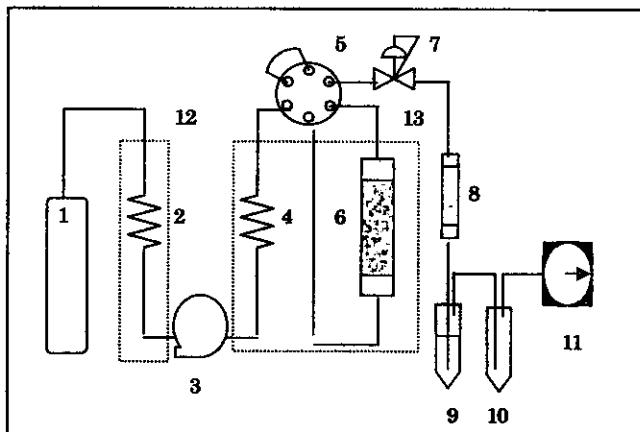
<溶媒残余がない>

通常の有機溶媒は、揮発性が高く抽出物の中にその多くが留まる事はないが、極微量が抽出物中に残余する。有機溶媒は、毒性が強い物が多く、代謝性が悪いことを勘案すれば、微量であってもそれを摂取することは人体に悪影響を及ぼす。このことは、程度の差こそあれ、ダイオキシン類で懸念されていることと同様の問題である。

一方、二酸化炭素は、超臨界状態ではこれらの溶媒と同様の高い抽出能力を有し、有機系物質を溶解するが、減圧し臨界圧力以下になると全く有機系物質を溶解させる能力を有しない不活性な流体に変化するので、抽出物中に残余しない。安全性とこの溶媒残余の点から、超臨界二酸化炭素は、製薬、食品、化成、染色、洗浄などの分野で実用化もしくは技術開発が進められている。

B-2. 実験装置

超臨界二酸化炭素による焼却飛灰中のダイオキシン類抽出装置の概略図を以下、図B-2-1に示す。



図B-2-1 超臨界二酸化炭素抽出装置概略図

抽出溶媒として使用する二酸化炭素は CO₂ ボンベ(1) から供給される。二酸化炭素ラインは、周辺温度による相変化を防ぐためにクーリングユニット(12)中を通り、冷却ループ(2)を経て、高圧液体ポンプ(3)に導入される。ポンプから吐出された液体の二酸化炭素は、抽出温度(超臨界温度以上)に設定された恒温槽(13)内の加熱ループ(4)で超臨界状態に相変化し、六方バルブ(5)に供給される。系内の圧力は、背圧弁(7)で制御する。昇圧過程が完了すると抽出カラム(6)への超臨界二酸化炭素の導通を開始する。焼却飛灰はこの抽出カラム(6)に充填する。カラムの上下には焼結金属のフィルターがついており、焼却飛灰の飛散を防止している。抽出カラム(6)からは、超臨界二酸化炭素に溶解してダイオキシン類が抽出される。背圧弁(7)を通過後、二酸化炭素は気体へと相変化し、ダイオキシン類は二酸化炭素に溶解できずに分離される。

環境に配慮し、分離したダイオキシン類は、活性炭カラム(8)に吸着され、さらに、トルエントラップ(9)及び空トラップ(10)で、活性炭カラムで捕集できなかったダイオキシン類及び活性炭から脱着されたダイオキシン類をトラップし、系外へのダイオキシン類の放出を完全に防止する。トルエントラップ(9)及び空トラップ(10)は氷浴中で冷却しトルエンの揮散を防止する。トラップを経た二酸化炭素は湿式ガスメータ(11)を通過して系外へ放出される。

B-3. 実験内容及び条件

(1) 試料飛灰の性状確認

超臨界二酸化炭素を用いて焼却飛灰中のダイオキシン類を抽出する上で焼却飛灰の性状を把握することは非常に重要である。性状として次に挙げる項目について確認を行った。

<焼却飛灰のダイオキシン類濃度>

抽出試料は一般廃棄物焼却場より排出された焼却飛灰を使用する。天然物試料にはその成分などにばらつきが懸念されるため、その中に存在するダイオキシン類濃度を定量し、サンプル間の誤差を把握する。同日、同一場所よりサンプリングされた焼却飛灰を容量 10L の密閉容器数個に採取し、それを四分法でよく混合し、その中から 5 つのサンプルを得た。その 5 つのサンプルについて日内及び日間のダイオキシン類濃度変化について分析を行った。日内、日間サンプルとも $n=2$ で分析し、日間サンプルは、2 週間おきに経時変化を確認した。

<焼却飛灰の物性確認>

焼却飛灰は、一般廃棄物の焼却過程で発生した軽質成分が排ガスと同伴してバグフィルターや電気集塵機などで排ガスと分離・捕集される。バグフィルター一部では、脱塩・脱硫のために消石灰が吹き込まれる。反応を完全に行うために、過剰量の消石灰が投入されるため、一般的に焼却飛灰と言われるものには、未反応の消石灰があり、そのカルシウム含有量は、全体の 40~60% を占めると言われている。また、ダイオキシン類の抽出は流体(超臨界二酸化炭素)と粉体(焼却飛灰)の接触により為されるため、飛灰の物性を確認することで、抽出に影響を及ぼす因子の解明に繋がると考えることができる。そこで、以下に示す内容について確認を行った。

- ・ 焼却飛灰の粒度分布
- ・ 焼却飛灰の比重(嵩比重、固め比重、真比重)
- ・ 焼却飛灰の比表面積
- ・ 焼却飛灰の表面観察

<焼却飛灰の成分分析>

焼却飛灰は燃焼により生じるものであり、焼却の状態によってその成分分布にも変化が生じる。ダイオキシン類濃度の変化も、この焼却過程に大きく依存するため、焼却飛灰を構成している元素等に関する情報は非常に重要であると考えられる。一般的に化学的な成分分析は、燃焼の度合いを測る指針であるため、サンプル固有の数値として考慮することができ。そこで、以下の内容について確認を行った。

- ・ 焼却飛灰の構成元素(定性) : 蛍光 X 線
- ・ 焼却飛灰の工業分析(水分、揮発分、固定炭素)

(2)抽出圧力の影響

超臨界流体は臨界点以上の圧力を変化させることにより、有機系化合物の溶解度を大きくすることができる。二酸化炭素の臨界圧力は、7.38MPa であるので、それ以上の圧力変化における焼却飛灰中からのダイオキシン類の抽出率変化について確認を行った。以下に実験条件を示す。なお、飛灰は酸処理したものとしていないもののそれぞれについて実験を行った。

- ・ **抽出圧力 : 10MPa、20MPa、30MPa**
- ・ 抽出温度 : 323K
- ・ 抽出時間 : 1hr(昇圧完了後)
- ・ CO₂ 流量 : 5.0ml/min-L
- ・ Inert 添加 : なし

(3)抽出温度の影響

超臨界流体抽出においては、圧力の変化と温度の変化が溶質の溶解度変化に大きく寄与すると言われている。そこで、臨界点以上に温度を変化させた場合のダイオキシン類の抽出率変化について検討した。二酸化炭素の臨界圧力は、31.3℃であるので、それ以上の温度変化時における焼却飛灰中からのダイオキシン類の抽出率変化について確認を行った。以下に実験条件を示す。なお、飛灰は酸処理したものとしていないもののそれぞれについて実験を行った。

- ・ **抽出温度 : 323K、373K、423K、473K**
- ・ 抽出圧力 : 30MPa
- ・ 抽出時間 : 1hr(昇圧完了後)
- ・ CO₂ 流量 : 5.0ml/min-L
- ・ Inert 添加 : 5 倍(飛灰重量の 5 倍のガラスビーズ)

(4)抽出時間の影響

超臨界抽出の比較技術としてトルエンによるソックスレー抽出法を考慮した場合、最も重要なのは、抽出時間の短縮であると考えられる。そこで、抽出時間を変化させた場合における超臨界流体抽出によるダイオキシン類の抽出率とトルエン-ソックスレー抽出によるダイオキシン類の抽出率を比較した。以下に実験条件を示す。処理対象は、酸処理飛灰及び非酸処理飛灰を用いた。

- ・ **抽出時間 : 1、2、4、8、16、(32)hr**
ソックスレーのみ 32hr
- ・ 抽出圧力 : 30MPa
- ・ 抽出温度 : 323K
- ・ CO₂ 流量 : 5.0ml/min-L
- ・ Inert 添加 : 5 倍(飛灰重量の 5 倍のガラスビーズ)

(5)CO₂ 流量の影響

超臨界二酸化炭素による抽出では、飛灰との接触も抽出率に大きな影響を与えると考えられる。そこで、溶媒として流通させる CO₂ 量を変化させた場合のダイオキシン類抽出率変化を確認した。以下に実験条件を示す。

- ・ **CO₂ 流量 : 2.5、5.0、10、20ml/hr-L**
- ・ 抽出圧力 : 30MPa
- ・ 抽出温度 : 323K
- ・ 抽出時間 : 1.0hr
- ・ Inert 添加 : 5 倍(飛灰重量の 5 倍のガラスビーズ)

(6) 充填材添加の影響

超臨界流体と飛灰の接触効率を向上させた場合における抽出率変化をかくにんするために抽出器内部に inert(不活性物質)を充填して抽出を行った。Inert としては、 $\phi=1\text{mm}$ のガラスビーズを用いた。以下に実験条件を示す。

- Inert 添加 : なし、等量、5 倍量、10 倍量
- 抽出圧力 : 30MPa
- 抽出温度 : 323K
- 抽出時間 : 1.0hr
- CO2 流量 : 5.0ml/min-L

C. 研究結果

C-1. 試料飛灰の性状確認

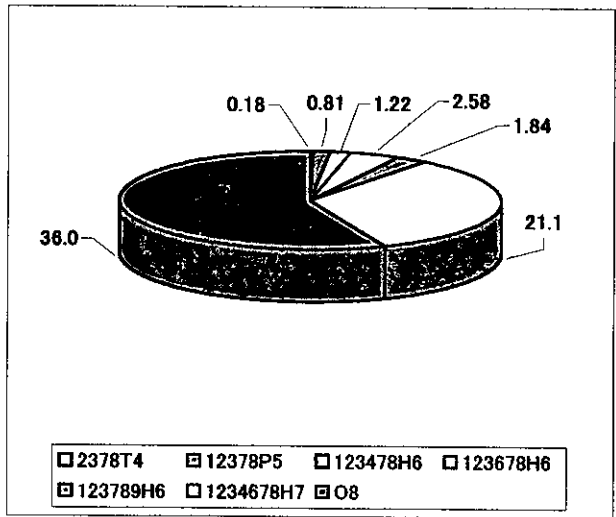
(1) 焼却飛灰のダイオキシン類濃度

焼却飛灰を試料として使用する場合に懸念されるのは、サンプル毎の誤差である。また、飛灰中に存在するダイオキシン類の異性体濃度分布や飛灰が物資として有する特性を確認することで、抽出操作におけるパラメータとの相関についての知見を得ることができると考えられる。

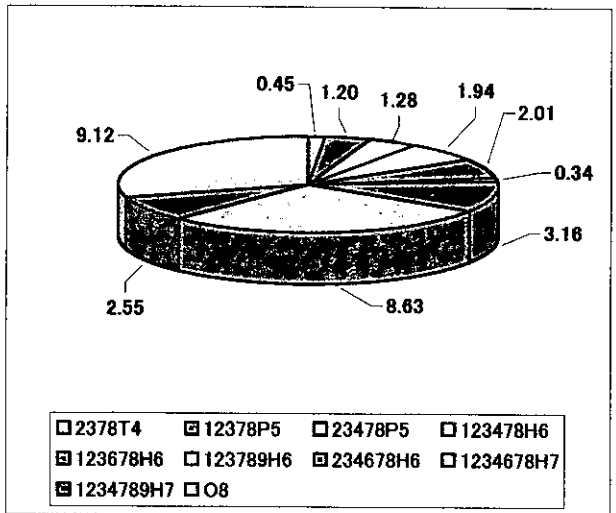
そこで、まず同一ロットの飛灰サンプルの日内におけるダイオキシン類濃度のばらつきについて確認した。その結果、サンプル中のダイオキシン類異性体濃度のばらつきは、サンプル平均値の $\pm 5\%$ 以内で収束した。

次に、同一サンプルの日間におけるダイオキシン類濃度変化について確認を行った。最初に分析を行った日より1、2、3週間後に分析を行った。サンプルは遮光して保管した。分析の結果、初期分析値との偏差は $\pm 5\%$ 以内で収束した。

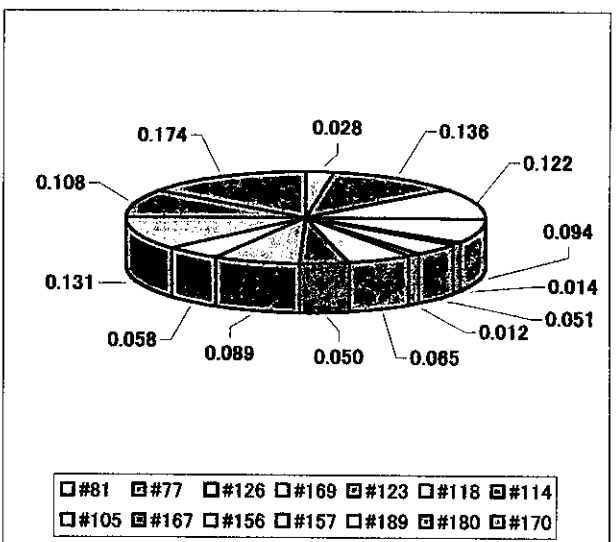
以上の結果から、同一サンプル内のダイオキシン類濃度のばらつきはほぼ安定していると考え、分析に用いたこの飛灰を一連の試験に用いる標準試料とした。ダイオキシン類異性体濃度について以下、図C-1-1~図C-1-3に示した。



図C-1-1 PCDD 異性体分布



図C-1-2 PCDF 異性体分布



図C-1-3 co-PCB 異性体分布

(2)焼却飛灰の物性確認

焼却飛灰の比重に関して行った分析の結果を下表C-1-1に示す。サンプルは、ダイオキシン類濃度分析と同じ5つのサンプルを用いた。また、酸処理後の飛灰の比重も同様に分析した。

表C-1-1 焼却飛灰の比重

	緩み比重	固め比重	真比重
Sample-1	0.42	0.66	2.28
Sample-2	0.41	0.67	2.29
Sample-3	0.42	0.66	2.29
Sample-4	0.42	0.65	2.28
Sample-5	0.41	0.66	2.29
平均	0.42	0.66	2.29
酸処理飛灰	0.36	0.66	2.51

上表より、焼却飛灰の比重は、サンプルによるばらつきはなく、ほぼ一定であると考えられる。酸処理飛灰と比較すると、酸処理飛灰は緩み比重が小さいが、固めでは同程度になっている。これは、酸処理によって微細な粒分が溶解し、粗粒成分が残存したことによると考えられる。酸処理飛灰の真比重が大きいのは、酸処理によって、飛灰に空隙が生じ、多孔質化したことによると考えられる。

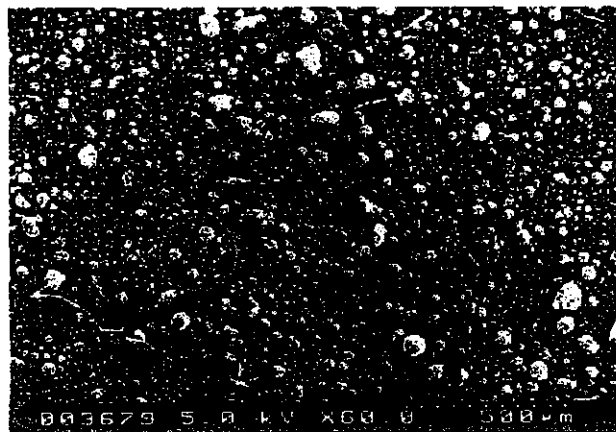
次に焼却飛灰の粒径分布、細孔容積、比表面積分析結果を下表C-1-2に示す。粒径分布はレーザー回折装置を用いて測定した。細孔容積は、水銀圧入法により測定し、比表面積は細孔容積から算出した。

表C-1-2 焼却飛灰の物性表

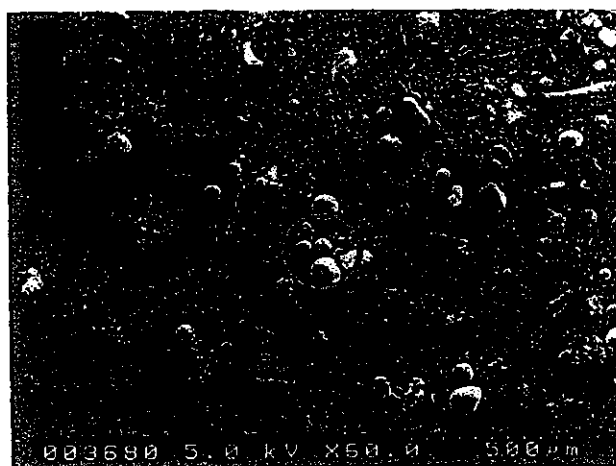
	粒径分布			細孔容積	比表面積
	10%	50%	90%		
Sample-1	3.6	21.1	57.2	1.54	8.3
Sample-2	3.3	19.0	57.4	1.55	8.3
Sample-3	3.5	18.9	56.1	1.55	8.3
Sample-4	3.7	22.8	63.9	1.53	8.2
Sample-5	3.9	24.1	66.4	1.49	8.7
平均	3.6	21.2	60.2	1.53	8.4
酸処理	5.1	22.5	68.2	2.15	80.7

全表より、焼却飛灰はほぼ、20 μ m程度の粒径を持つ粒子群と見なすことができる。焼却飛灰は、燃焼排ガスと同伴する軽質成分であることから、焼却対象物質よりもむしろ、焼却炉の排ガス設備の能力に依存する関数であると考えられる。粒度については酸処理後の飛灰も大差なく、飛灰粒子を構成している物質(核のようなもの)は変化が小さいと考えられる。一方、細孔容積及び比表面積の結果は、酸処理により大きく変化している。粒度の変化が小さいことを考慮すると、この変化は、粒子内部の空洞化により細孔容積、比表面積が増大したと考えることができる。比表面積については、10倍程度増大しており、その変化は顕著なものであるといえる。

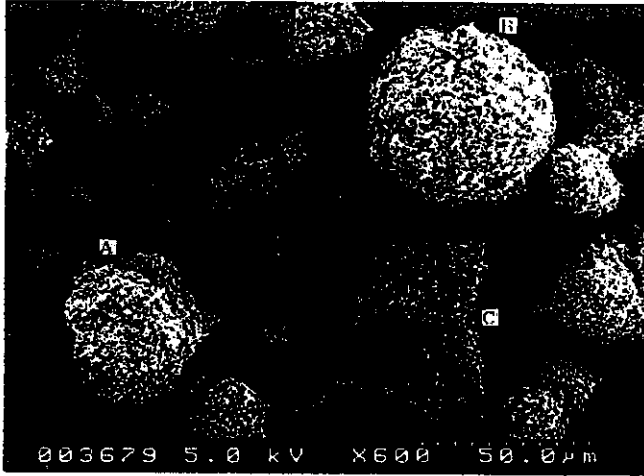
焼却飛灰の表面についてSEM(走査型顕微鏡)を用いて観察した。以下図C-1-4~C-1-9に酸処理前と酸処理後のそれぞれについて示す。



図C-1-4 酸処理前飛灰表面写真(×60)



図C-1-5 酸処理後飛灰表面写真(×60)



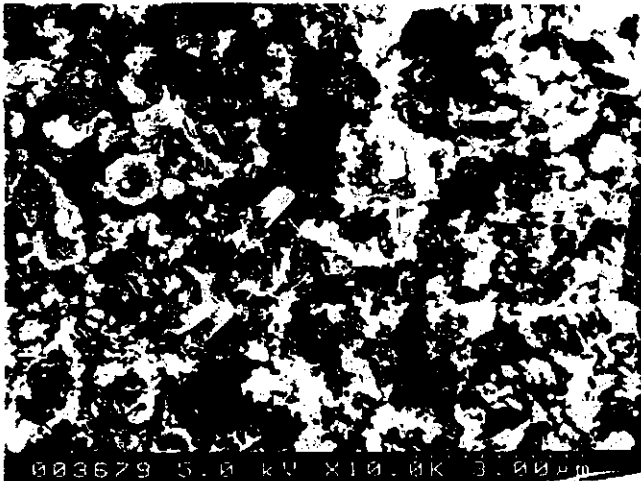
図C-1-6 酸処理前○部拡大写真(×600)

粒子の表面をフレーク上のアルカリ化合物が覆っており、粒子内部の様子を窺うことができない。



図C-1-7 酸処理後○部拡大写真(×600)

粒子表面を覆っていたアルカリ化合物が酸によって溶解され、表面は滑らかになっている。細孔の存在も確認される。



図C-1-8 酸処理前A部拡大写真(×2000)

A部の拡大写真。フレーク状のアルカリ化合物がびっしりと粒子表面を覆っている。細孔の目を塞いでいる。

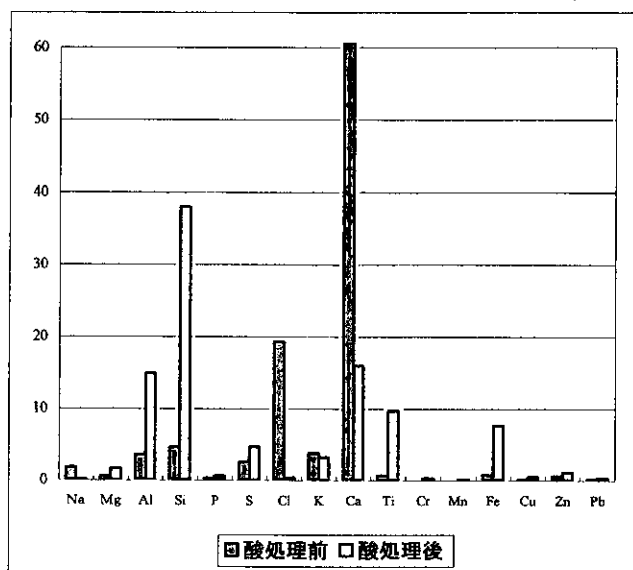


図C-1-9 酸処理後A部拡大写真(×2000)

表面のアルカリ化合物が溶解され滑らかな表面になっている。かなり大きな細孔が確認される。まだ、部分でフレーク状のアルカリ化合物が付着しているのが確認されるが、その殆どが酸により溶解除去されており、細孔や基質表面が頭わになっていることが鮮明に確認できる。

(3) 焼却飛灰の成分分析

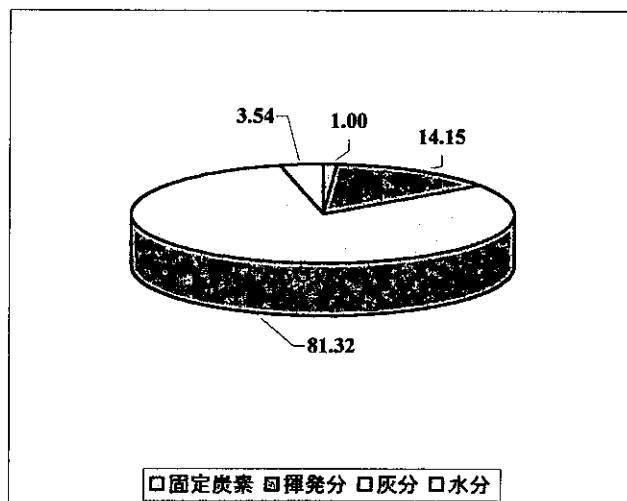
焼却飛灰を構成する元素について蛍光X線により分析した結果を以下図C-1-10に、工業分析法による焼却飛灰の構成成分について図C-1-11にそれぞれ示した。



図C-1-10 焼却飛灰の構成元素

上図より、酸処理前の主要元素は、カルシウム(Ca)と塩素(Cl)であり、脱塩のために添加される消石灰量に依存するカルシウムが非常に多くなっている。塩素の含有量からすれば、過剰量の消石灰が添加され、未反応の状態の消石灰が多量に残存していると推察される。他の成分はいずれも5%に満たない含有量となっている。一方、酸処理後は、塩酸に不可溶な珪素(Si)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、硫黄(S)、カリウム(K)などの成分割合が増加している。カルシウムは、前頁の表面観察写真から窺えるように溶解除去されて大きく、その含有量が減少している。また、塩素も1%以下まで溶解除去されている。

前頁で示した粒子表面における比表面積の増大は、粒子の多孔質化によるものであるが、この元素分析の結果から、粒子の細孔を塞いでいたカルシウム化合物が、塩酸によって溶解除去されたためにもたらされたと考えることができる。超臨界二酸化炭素によるダイオキシン類の抽出では、粉体との接触が重要なパラメータであることから、酸処理によって得られたこの結論は重要である。



図C-1-11 焼却飛灰の構成成分

上図より、焼却飛灰を構成する成分の殆どは灰分であることが明確となった。ここで、固定炭素成分とは、無機炭素を指している。無機炭素は、分解温度が高く燃焼し難いため、通常の焼却炉では数%が残存と言われている。揮発成分は炭化水素系化合物やその他の有機系化合物を指す。燃焼の過程においてこの揮発成分は燃料成分として消費され、残存し難い。焼却飛灰に残存する揮発成分割合は、燃焼の度合いを測る指標でもある。燃焼効率が高ければ、この揮発成分割合はほぼゼロとなる。焼却飛灰中にこれらの成分が残存しているということは、燃焼過程において、未分解のまま、排ガスと共に系外へと排出されたと考えられる。この成分分析は、焼却炉及びその運転状態に依存する変数である。

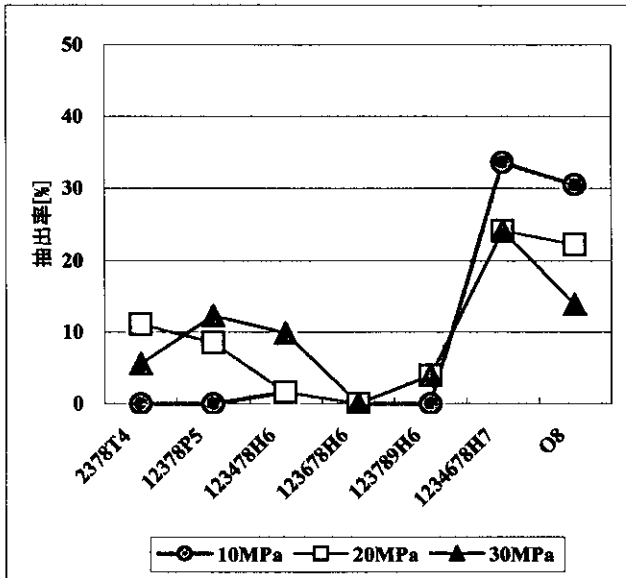
焼却炉におけるダイオキシン類低減には、一般的に3Tと言われる主要なパラメータがある。それは、温度(Temperature)、攪拌性(Turbulence)、時間(Time)である。これらは、焼却効率促進のパラメータであり、その結果は飛灰中の揮発成分から判断される。従ってダイオキシン類濃度もこの揮発成分に依存した挙動を示す可能性がある。

C-2. 抽出圧力の影響

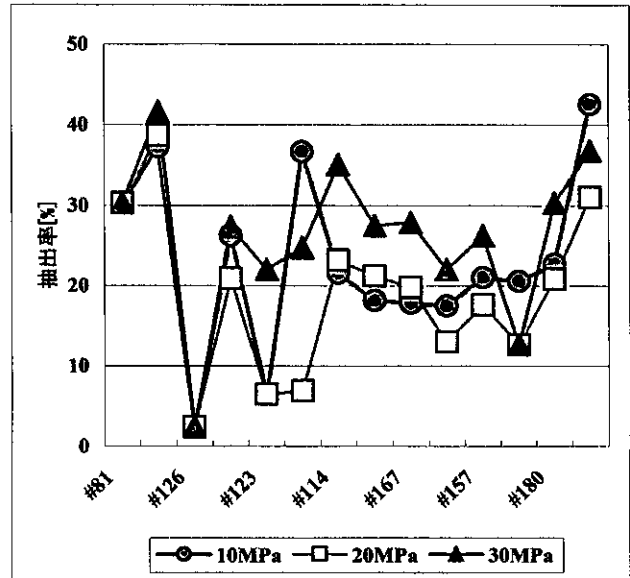
(1) 非酸処理飛灰からのダイオキシン類抽出

酸処理における時間負荷軽減が可能かどうかを確認するために、酸処理を行っていない試料飛灰を用いて抽出を行った。抽出圧力は、臨界点近傍の 10MPa と 20MPa、30MPa の 3 点について確認した。

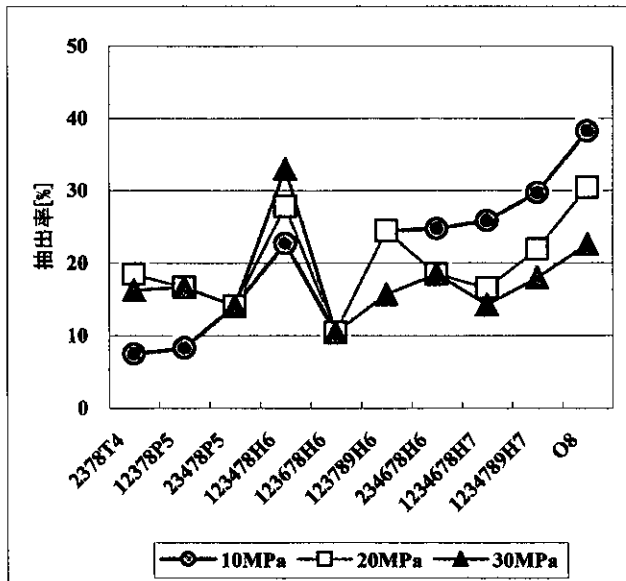
その結果を以下、図 C-2-1～図 C-2-3 に示した。



図C-2-1 圧力変化時における抽出率(PCDD)



図C-2-3 圧力変化時における抽出率(co-PCB)

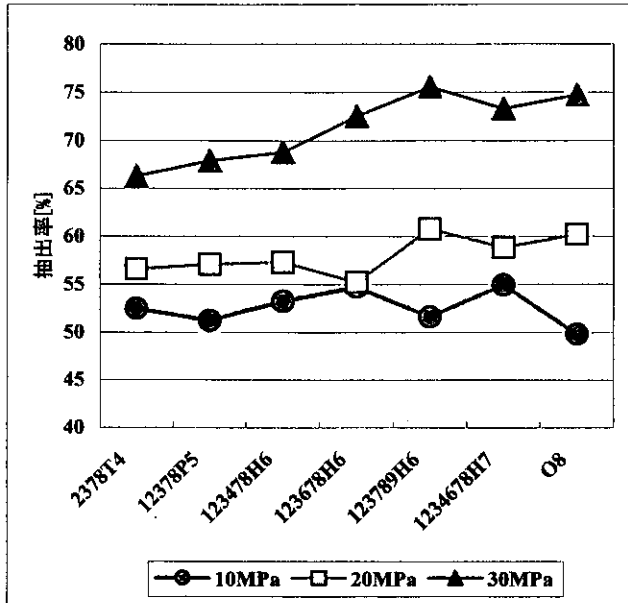


図C-2-2 圧力変化時における抽出率(PCDF)

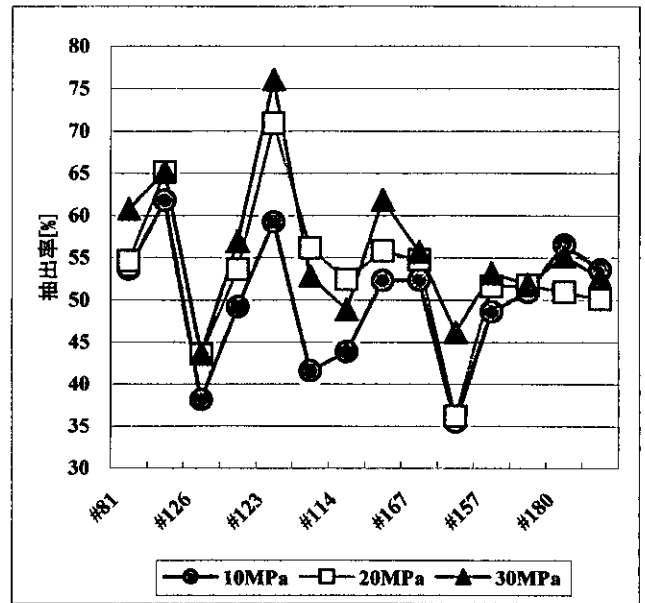
上図より、酸処理を行っていない飛灰を用いた抽出操作では、抽出率が非常に低いということが確認された。また、圧力変化に伴う抽出率の変化も窺うことができなかった。PCDD よりは PCDF が比較的抽出されやすいということ、低塩素化合物よりも高塩素化合物の方が抽出されやすいということが確認された。抽出率が低い原因としては、飛灰表面を覆っているカルシウムを主成分とするアルカリ化合物が、溶媒である超臨界二酸化炭素の粒子内への分散を妨げてダイオキシン類の超臨界二酸化炭素への溶解が促進されていないことが推察される。

(2)酸処理飛灰からのダイオキシン類抽出率

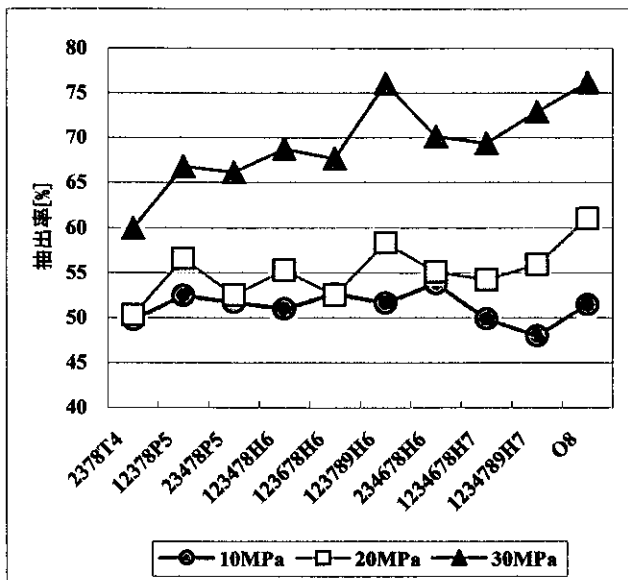
酸処理をおこなっていない試料飛灰からの結果をうけて、酸処理を行った飛灰についての抽出を行った。抽出圧力は同様に10、20、30MPaで行った。その結果を、以下、図C-2-4~図C-2-6に示した。



図C-2-4 圧力変化時における抽出率(PCDD)



図C-2-6 圧力変化時における抽出率(co-PCB)



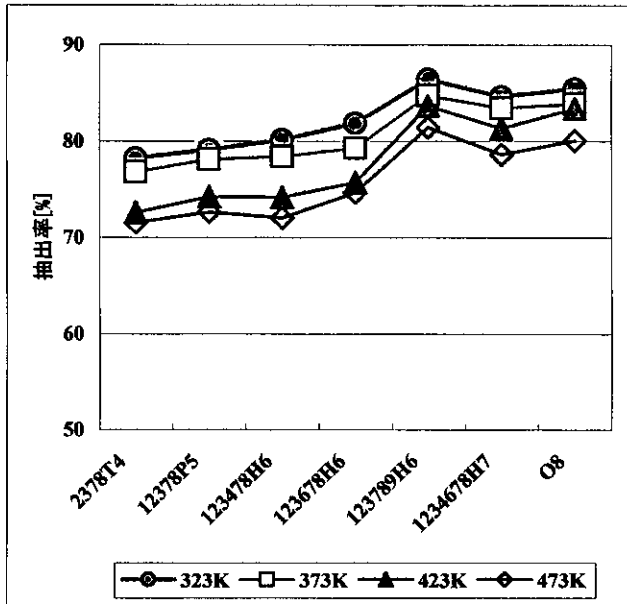
図C-2-5 圧力変化時における抽出率(PCDF)

上図より、抽出圧力が増加するに連れてダイオキシン類の抽出率も向上していることが確認された。ただ、co-PCBについては、圧力の依存性がPCDDやPCDFに比べて小さい。PCDDやPCDFについては、30MPaになると10~20%近く、抽出率が向上していることが窺える。これは、当該圧力におけるダイオキシン類の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が上昇したことと、より粒子内の置くまで溶媒である超臨界二酸化炭素が浸入したためであると推察される。

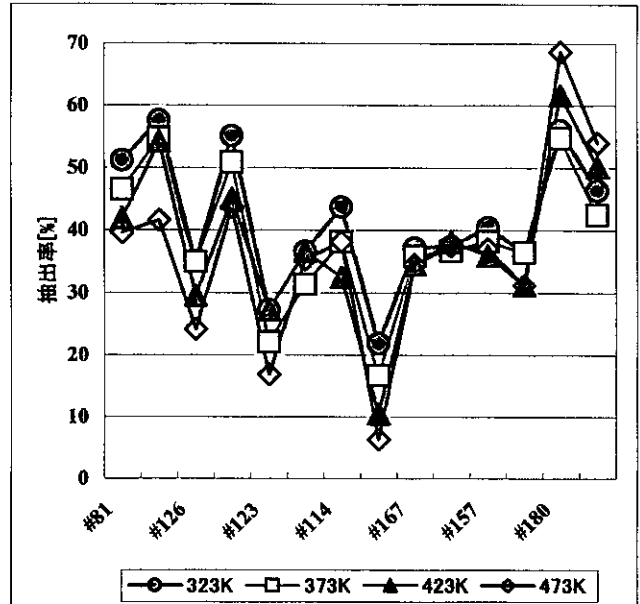
前頁の結果と比較すると酸処理を行った影響が顕著に抽出率に反映されていることが確認された。

C-3. 抽出温度の影響

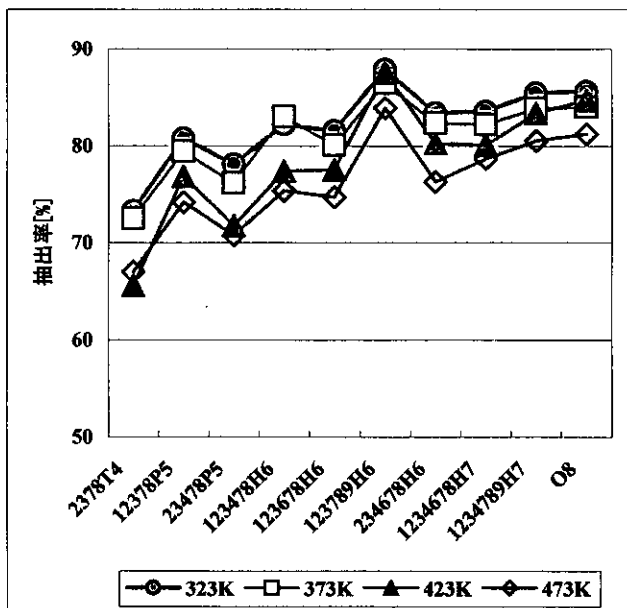
圧力とともに超臨界流体で重要なパラメータである温度について確認を行った。抽出温度は、二酸化炭素の臨界温度(: 31.3°C=304K)よりも大きい 323K(50°C)、373(100°C)、423K(150°C)、473K(200°C)の4点について確認した。その結果を、以下、図C-3-1~図C-3-3に示した。



図C-3-1 温度変化時における抽出率(PCDD)



図C-3-3 温度変化時における抽出率(co-PCB)



図C-3-2 温度変化時における抽出率(PCDF)

上図より、数%ずつではあるが、抽出温度が増加すると、それに連れて抽出率が減少していることが確認された。抽出率は、高いものでは90%に近いレベルまで達成できた。また、圧力の影響でも確認されたように低塩素化合物よりも高塩素化合物の方が抽出されやすい傾向がある。

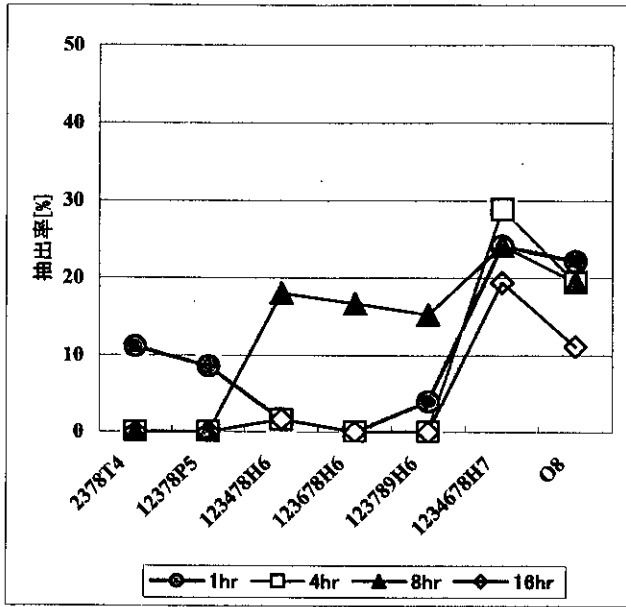
一般的に超臨界流体による抽出の場合、抽出の対象物である溶質の超臨界流体に対する溶解度が重要になる。この溶解度は、圧力であれば高い方がより大きくなり、温度も臨界点以上でより高い方が大きくなる傾向がある。今回の結果は、圧力についてはその傾向が窺えるものの、温度については逆の挙動を示している。

C-4. 抽出時間の影響

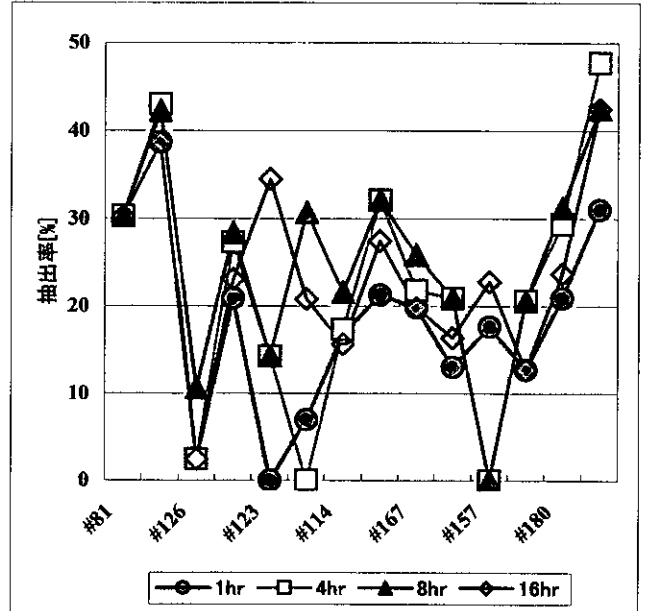
(1) 非酸処理飛灰からのダイオキシン類の抽出

酸処理を行っていない試料飛灰について抽出時間を変化させたときのダイオキシン類抽出率を確認した。

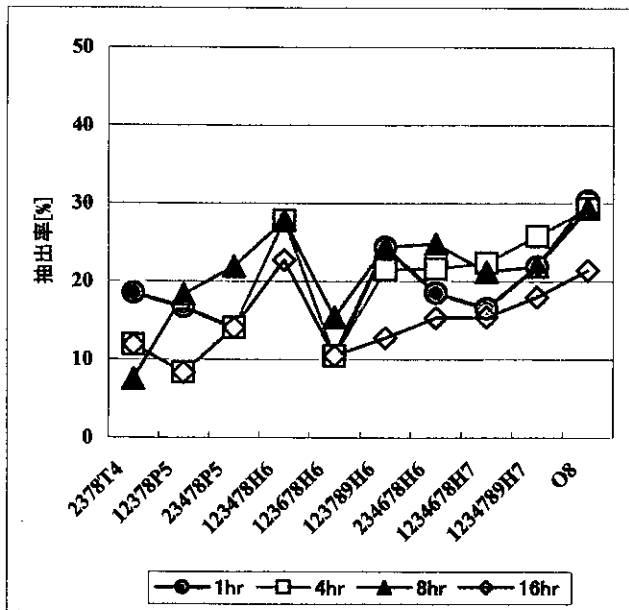
ソックスレー抽出法と比較するために最大 16hr の抽出を行った。その結果を、以下、図 C-4-1～図 C-4-3 に示した。



図C-4-1 抽出時間の影響(PCDD、非酸処理)



図C-4-3 抽出時間の影響(co-PCB、非酸処理)



図C-4-2 抽出時間の影響(PCDF、非酸処理)

上図より、酸処理を行っていない試料飛灰を用いると抽出時間をかけても抽出率は向上しないことが確認された。抽出率は極めて低く、最大でも 30%程度であった。圧力の影響でも言及したが、酸処理を行っていないと試料飛灰表面の状態が悪く、抽出率が低調になる。抽出溶媒の流通時間を変化させても粒子内に存在している多くのダイオキシン類を溶解除去できていないということがこの結果から明確になった。

圧力や温度の影響から窺うことができた高塩素化合物の優位性については、この抽出時間変化の中ではあまり明確に確認できなかった。

(2)酸処理飛灰からのダイオキシン類抽出

酸処理を行った試料飛灰について、抽出時間を変化させたときの抽出率変化を確認した。

ソックスレー抽出法と比較するために最大 16hr の抽出を行った。その結果を、以下、図 C-4-4~図 C-4-6 に示した。

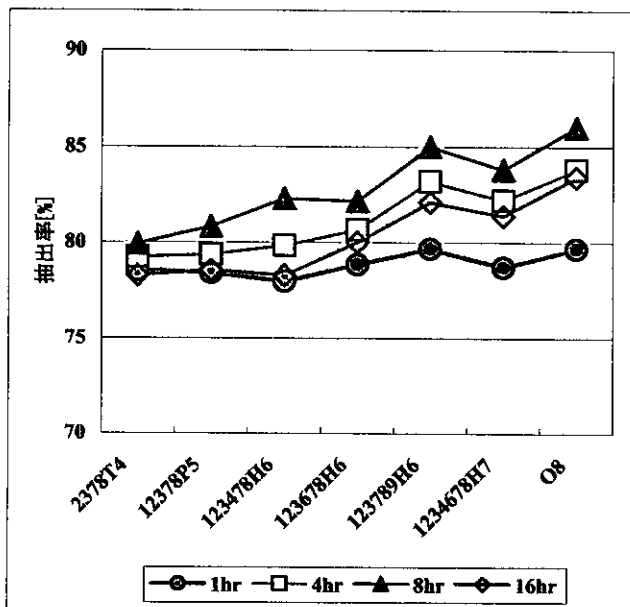


図 C-4-4 抽出時間の影響(PCDD、酸処理)

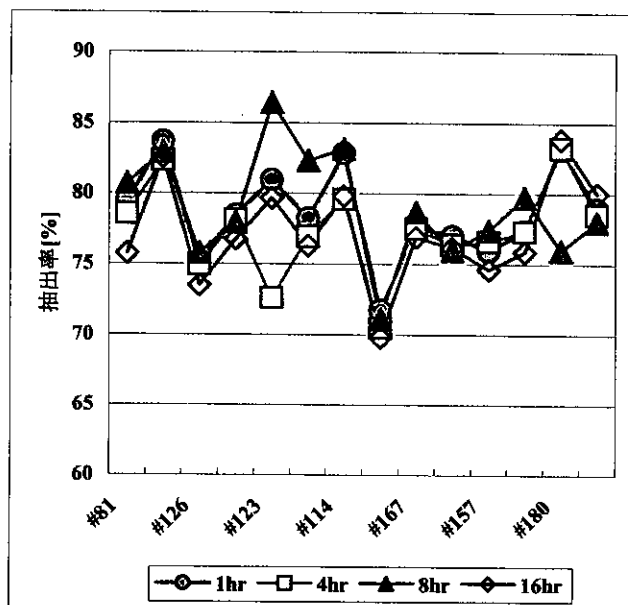


図 C-4-6 抽出時間の影響(co-PCB、酸処理)

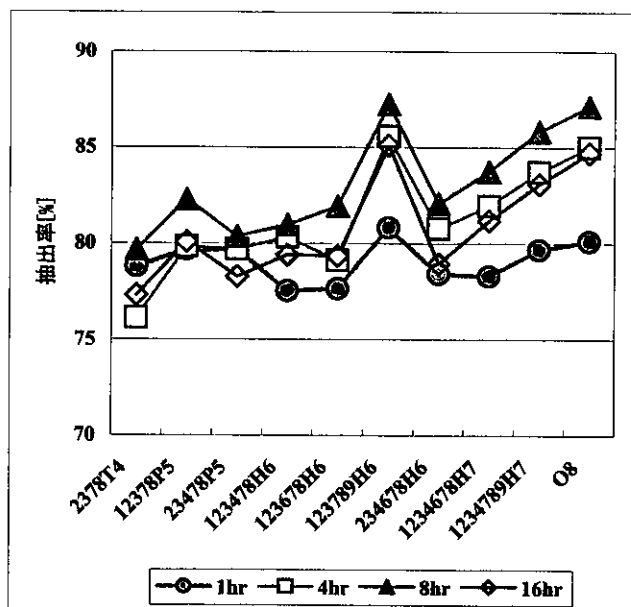


図 C-4-5 抽出時間の影響(PCDF、酸処理)

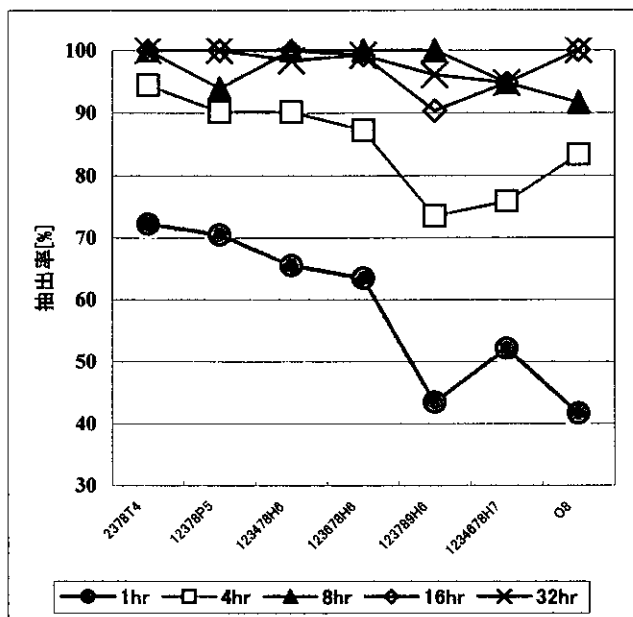
上図より、酸処理を行った試料飛灰を用いて抽出を行った結果、抽出率は向上することが確認された。

抽出時間変化に伴うダイオキシン類抽出率の変化は、数%程度の上昇を確認できた。16hr の超臨界二酸化炭素抽出を経ると PCDD、PCDF はほぼ 80%以上抽出されることが確認された。

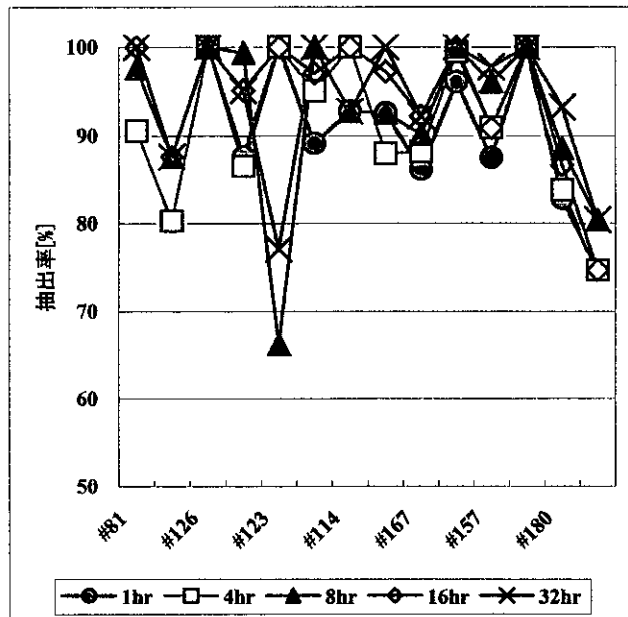
分析の前処理におけるサンプリングスパイクの回収率が 70%~120%(±20%)であることを考慮すれば、同一時間における抽出率としては、基準を満たしていると考えられる。

(3)ソックスレー法によるダイオキシン類の抽出

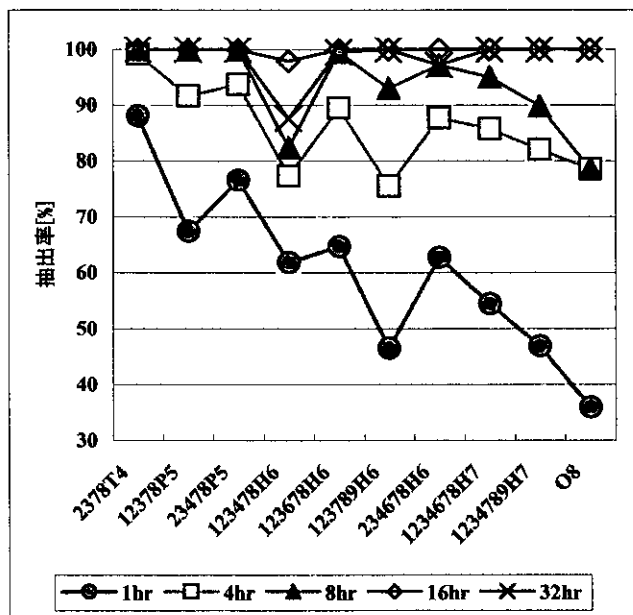
酸処理を行った試料飛灰について、ソックスレー抽出を行った。超臨界二酸化炭素抽出と比較するために、抽出時間を1、4、8、16、32hrと変化させた。その結果を、以下、図C-4-7～図C-4-9に示した。



図C-4-7 抽出時間の影響(PCDD、酸処理)



図C-4-9 抽出時間の影響(co-PCB、酸処理)

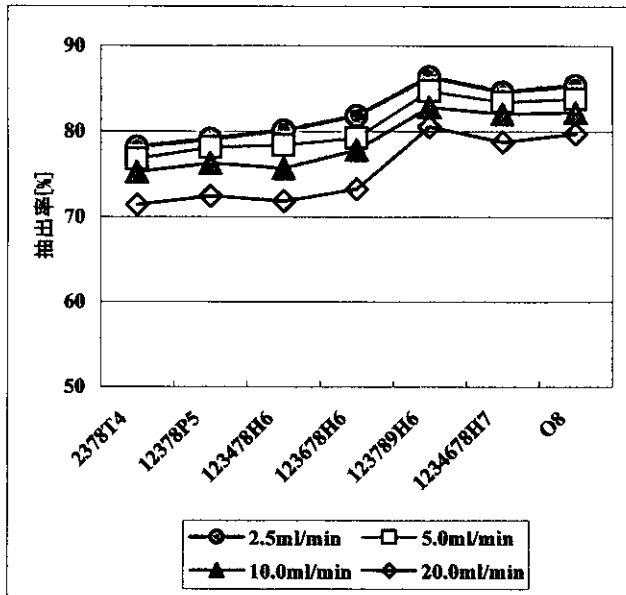


図C-4-8 抽出時間の影響(PCDF、酸処理)

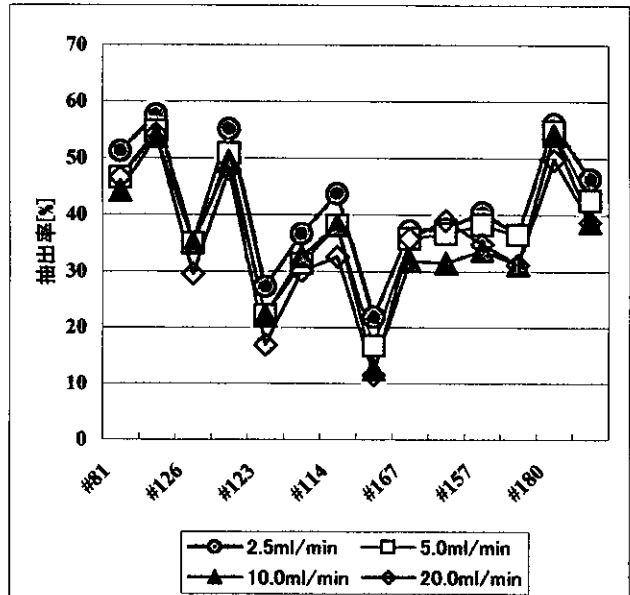
上図より、ソックスレー抽出法は、ある時間までは抽出時間の影響を大きく受けることが確認された。1hrの抽出では、特に高塩素化合物の抽出率が極めて低い。これは、酸処理を行っていない試料飛灰を用いた超臨界二酸化炭素抽出と同等のレベルである。それに対して低塩素化合物の抽出率は高く、超臨界二酸化炭素抽出とは逆の挙動を示していることが確認された。抽出時間については8hrを超えると全体的に高い抽出率を達成した。

C-5. CO₂ 流量の影響

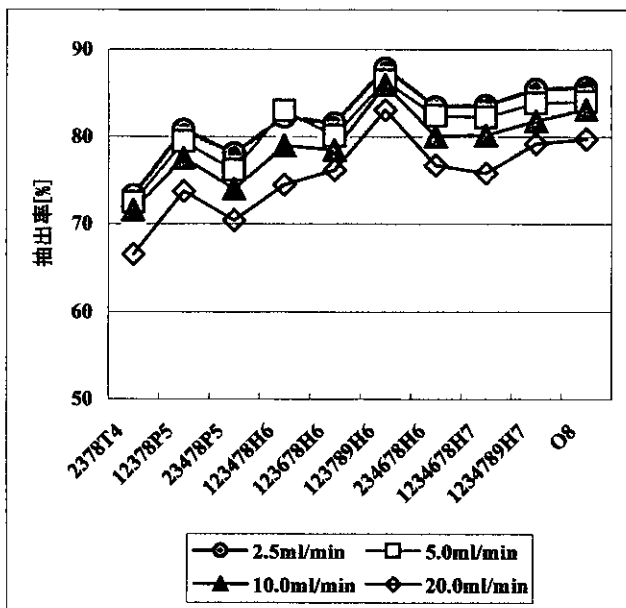
CO₂ 流量は、抽出容器内を流れる超臨界二酸化炭素の流速を決める因子である。容器内の流速は、溶媒である超臨界二酸化炭素と溶質を含む粉体である試料飛灰の接触に大きく影響を与える。そこで、酸処理を行った試料飛灰を抽出容器に充填し、流量を変化させた。その結果を、以下、図C-5-1～図C-5-3に示した。



図C-5-1 CO₂ 流量の影響(PCDD)



図C-5-3 CO₂ 流量の影響(co-PCB)

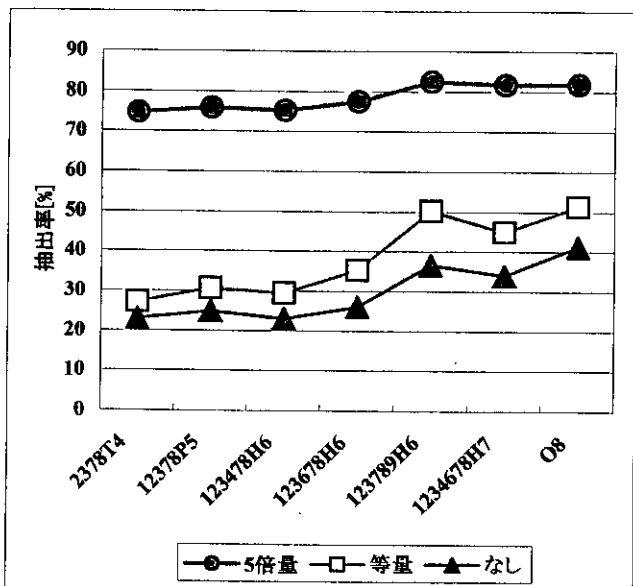


図C-5-1 CO₂ 流量の影響(PCDF)

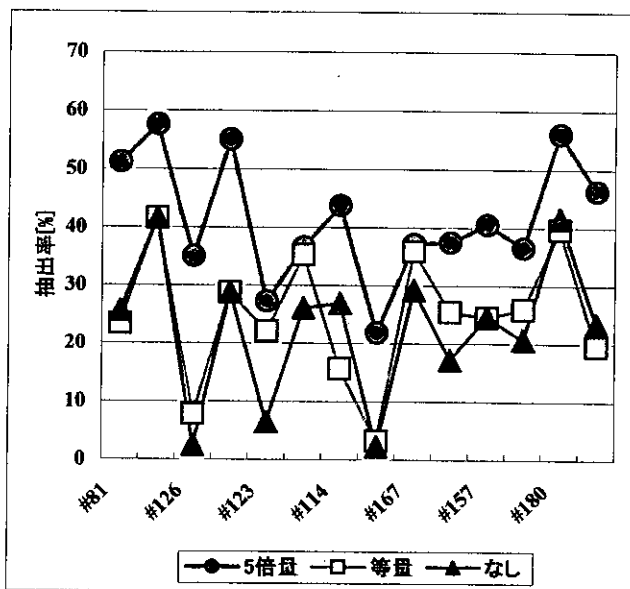
上図より、CO₂の流量と容器内の流速は大きいよりもむしろ小さい方が、抽出率の向上に寄与していることが確認された。これは、流速が小さい方が、粒子内に存在しているダイオキシン類と超臨界二酸化炭素の接触を良くしているためと考えることができるが、抽出操作の効率を考慮する上でも流速が小さいことは望ましい。超臨界二酸化炭素抽出において流速を上げることは、ソックスレー抽出に置き換えれば溶媒量を増やすことで、処理に要する費用を増大させる原因になる。つまり、二酸化炭素を緩やかに供給することは抽出率の向上のみならず低コストな処理を行うこともできるという意味で重要な因子である。

C-6. 充填物の影響

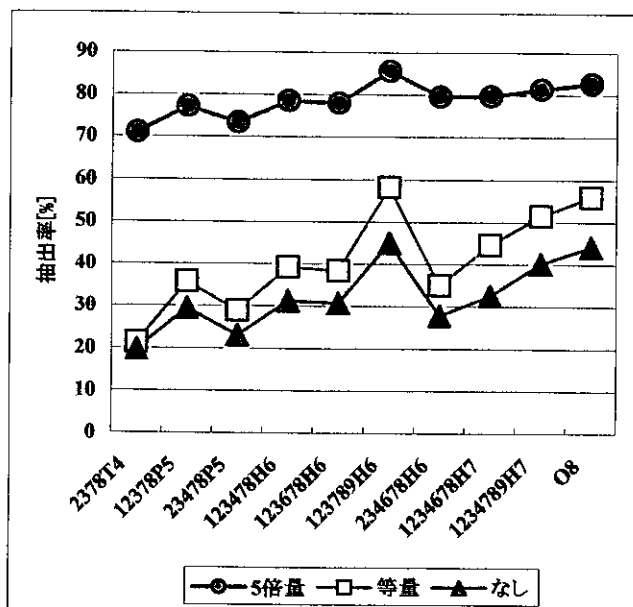
抽出容器内における溶質と溶媒の接触を向上させるために、不活性な充填材の影響について確認を行った。充填材はφ 1mmのガラスビーズを用いて、飛灰重量の5倍、等量、充填材なしの3ケースについて確認した。その結果を、以下、図C-6-1～図C-6-3に示した。



図C-6-1 充填物の影響(PCDD、酸処理)



図C-6-3 充填物の影響(co-PCB、酸処理)



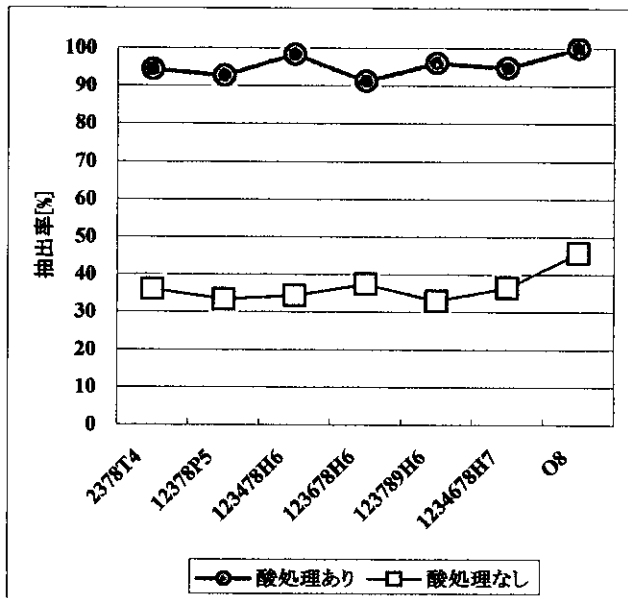
図C-6-2 充填物の影響(PCDF、酸処理)

上図より、充填材を5倍量充填した場合におけるダイオキシン類の抽出率は、飛躍的に向上していることが確認された。低塩素化合物と高塩素化合物との抽出率の差も、滑らかになる傾向がある。これは、不活性な充填物が飛灰粒子の間に存在することで、超臨界二酸化炭素との接触効率が向上したことに大きく依存すると考えることができる。

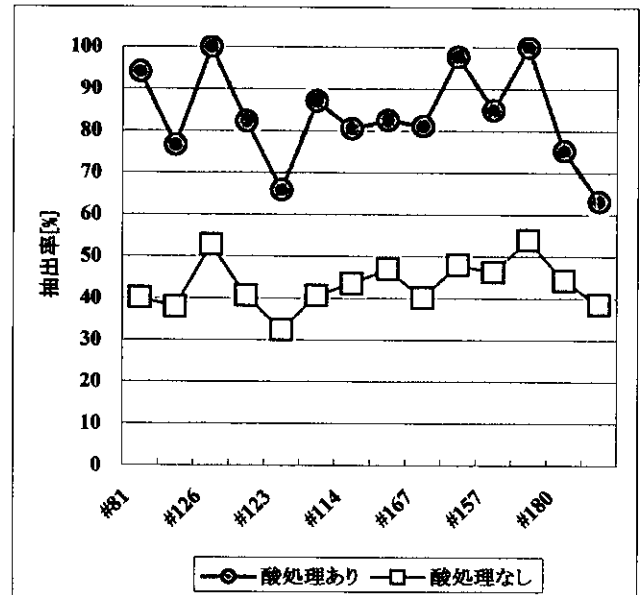
C-7. 酸処理の影響

(1) ソックスレー抽出の場合

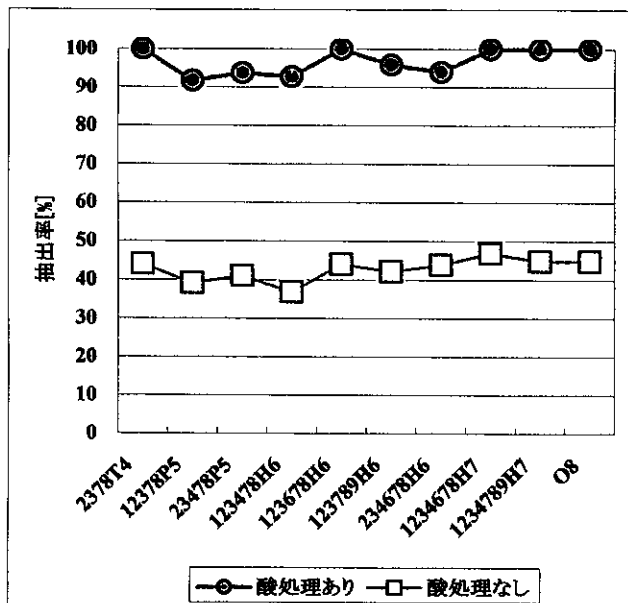
焼却飛灰中のダイオキシン類をソックスレー抽出法で抽出する場合における酸処理の必要性について確認を行った。抽出はいずれもトルエンを用いて 16hr 行った。その結果を、以下、図C-7-1~図C-7-3に示した。



図C-7-1 酸処理の影響(PCDD)



図C-7-3 酸処理の影響(co-PCB)

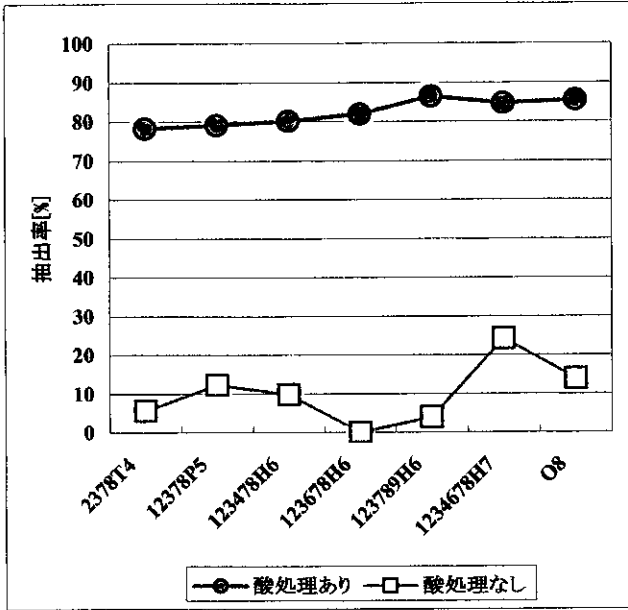


図C-7-2 酸処理の影響(PCDF)

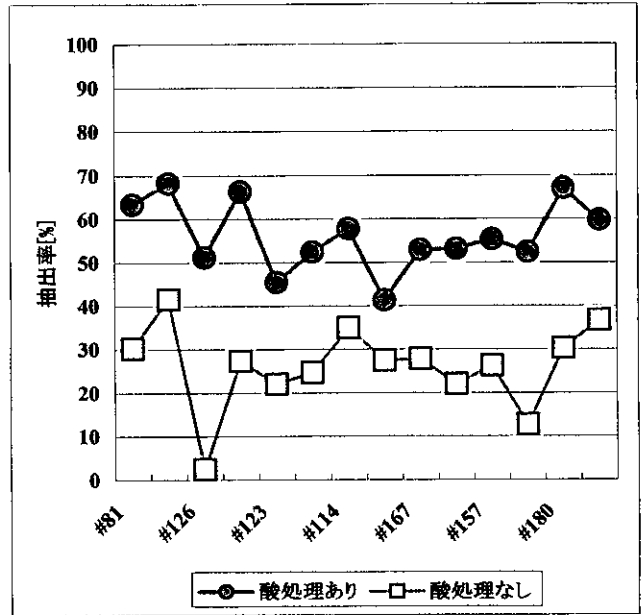
上図より、酸処理を行った試料の抽出率の方が遥かに高いことが確認された。酸処理を行っていない試料飛灰を超臨界二酸化炭素で抽出した場合も、同様に低かったことを考慮すると、トルエンを用いたソックスレー抽出でも酸処理を行っていない飛灰からのダイオキシン類抽出は困難であると考えられる。つまり、前処理過程における酸処理は抽出処理と同様時間負荷のかかる操作であるが、安定的な抽出操作のために必要な操作であることが確認された。

(2)超臨界二酸化炭素抽出の場合

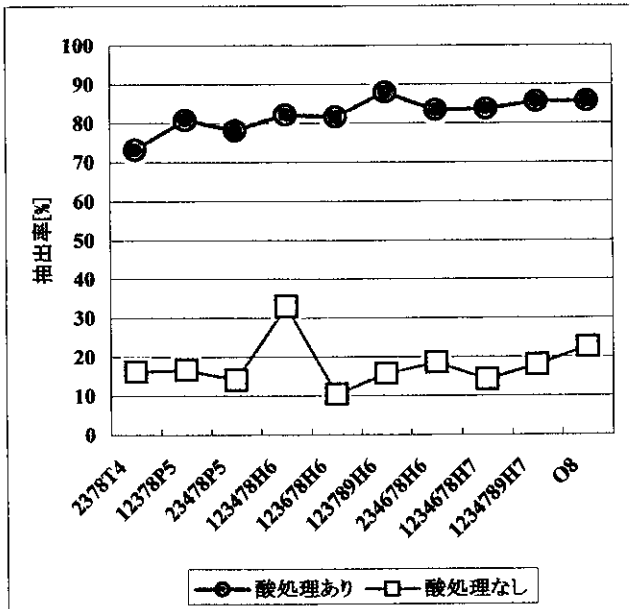
酸処理の必要性を確認するための比較実験を行った。いずれも1hrの抽出時間におけるダイオキシン類の抽出率についてまとめた。その結果を、以下、図C-7-4~図C-7-6に示した。



図C-7-4 酸処理の影響(PCDD)



図C-7-6 酸処理の影響(co-PCB)



図C-7-5 酸処理の影響(PCDF)

上図より、ソックスレー抽出法の場合がそうであったように超臨界二酸化炭素抽出においても酸処理の重要性を抽出率から確認することができた。特に超臨界二酸化炭素による抽出は1hrと短い時間の中で効果が出ている点ではソックスレー抽出法よりも優位であると考えることができる。

D. 考察

(1)抽出圧力の影響

塩酸による酸処理を実施しなかった試料飛灰の抽出では、抽出率が極めて低くまた、圧力の依存性を確認できなかったが、これはソックスレー抽出においても酸処理を行わなければ抽出率が低いという結果から通常の有機溶媒で困難な領域については超臨界二酸化炭素も同様に困難であると考えられる。

一方で塩酸による酸処理を施した試料飛灰の抽出では、抽出率が向上し、明らかに圧力の依存性があることを確認できた。これは超臨界二酸化炭素のダイオキシン類に対する溶解力が圧力の上昇とともに増大したことと高圧下で粒子への超臨界二酸化炭素の浸入が促進されたことに依ると推察することができる。

(2)抽出温度の影響

圧力とともに超臨界流体の特性に大きな変化をもたらすと言われている温度について臨界点以上で変化させてダイオキシン類の抽出率を確認した。その結果、一般的に温度の上昇に伴って有機系溶質の溶解度は増加する傾向がある超臨界二酸化炭素による抽出にも関わらず、温度の上昇に伴って抽出率が減少した。

これは、微量なダイオキシン類の抽出において、溶解度とは異なる因子(例えば反応速度論的な因子)の影響があることを示唆していると考えられる。分子レベルでの挙動の解明を進める必要があると考えられる。

(3)抽出時間の影響

現在、行われているソックスレー抽出法の代替法として超臨界二酸化炭素抽出法を考えた場合に最も重要な因子であると考えられるのが抽出時間である。酸処理を施した試料飛灰の抽出では、抽出時間の増加に伴って抽出率の向上は確認された。しかし、1hrと16hrを比較して増加したのは、抽出率で5%程度であった。時間負荷増大とそれに伴うコスト負荷の両面を考慮すると、1hrの抽出率を向上させる他の因子について検討を進めることが重要であると考えられる。1hrの抽出でも、異性体によっては、90%近く抽出されたもの

もあったが、70%程度のもの(特に低塩素化合物)もあり、抽出率の底上げについて検討する必要がある。

(4)CO₂流量の影響

CO₂の流量は、抽出容器内における溶媒の流量の関数である。従って、溶質との接触に大きな影響を及ぼす。実験の結果から、流速が小さく容器内を緩やかに移動するときの方がより高い抽出率を達成できた。これは、溶媒である超臨界二酸化炭素と溶質であるダイオキシン類を内包する焼却飛灰との接触において流速の影響が大きいことを示唆している。この結果は、抽出装置設計における抽出容器設計パラメータとして非常に重要なデータとなる。また、分析に用いる場合は、コンタミネーション防止のために溶媒である二酸化炭素は循環使用せずに大気放出することになる。そのことからできるだけ最小の流量下で最大の抽出率を呈する条件を模索することがコスト的に非常に重要になると考えられる。

(5)充填物の影響

溶媒流量と同様に抽出容器内での粉体と流体の接触効率を高める因子の一つに充填物添加が考えられる。今年度の結果から、充填物添加量が増加すると飛躍的に抽出率が増加することが確認された。これは、抽出容器内における焼却飛灰の占有容積と飛灰の充填密度の変化が抽出溶媒と飛灰の接触効率を高めた結果であると考えられる。抽出装置として考慮する場合にも、この充填物添加は非常に重要な因子となる。大量に入れば抽出率の向上に寄与すると考えられるが、そのために抽出器容量が必要以上に増大することはコスト的に意味がない。従って、溶媒容量の計算と共にこの充填物添加量の詳細な最適化が実用化に向けて大きな課題となる。

(6)酸処理の必要性

超臨界二酸化炭素による飛灰中のダイオキシン類の抽出における酸処理の必要性についての比較を行った結果、明らかに、酸処理は超臨界二酸化炭素抽出にお