

PCB 脱塩素化プロセスにおけるエマルジョン状物質の生成とその低減

Study of Emulsified Material Formation and Decrease in PCB Dechlorination Process



小倉正裕*
Masahiro Ogura



村上吉明*
Yoshiaki Murakami



柳原 誠**
Makoto Yanagihara



和田雅之***
Masayuki Wada

金属 Na 分散体法による PCB 脱塩素化処理において、反応条件によっては無害化処理後の油相と水相の界面にエマルジョン状物質が生成した。本物質は PCB 無害化処理後の物質ではあるが、廃棄物量の増加につながるため、生成量を低減する必要があった。この物質を分析した結果、メタフェニレン型ビフェニル重合体を主成分とする物質と推定され、その生成メカニズムは、PCB の脱塩素化反応により生成したビフェニルラジカルの一部が重合して生成したメタフェニレン型ビフェニルが水和工程で水和されたものと推定された。

エマルジョン状物質の低減方法として、水素供与体の増加により重合体生成量を低減する方法および水和抽出工程での運転条件を変更する方法を検討した。その結果、水和抽出工程でのビフェニル重合体濃度を溶剤で希釈するなど運転条件の変更によりエマルジョン状物質の生成を抑えることができた。

Emulsified material was generated in the interface of oil and water phases obtained in the PCB dechlorination process with sodium dispersion under some conditions. An increase of waste was caused by the formation of the emulsified material. It was presumed that the principal ingredient was meta-phenylene type oligomer from the analytical results. The generation mechanism was presumed that some biphenyl radicals generated by PCB dechlorination had been hydrated in the hydration process. To decrease the emulsified material, the method for decreasing the amount of generated oligomer by increasing hydrogen donor, and that for changing the operational condition in the hydration process were examined. The formation of the emulsified material was decreased by changing the operational condition.

Key Words :

PCB(ポリ塩化ビフェニル)
金属ナトリウム分散体
脱 塩 素 化
エ マ ル シ ョ ン
重 合 体

PCB (Polychlorinated Biphenyl)
Sodium dispersion oil
Dechlorination
Emulsion
Oligomer

まえがき

PCB (Polychlorinated Biphenyl) は化学的に安定で金属腐食性がなく、耐熱性、電気絶縁性に優れることから、トランス、コンデンサなどの絶縁油、熱媒などに使用されてきたが、その毒性が明らかとな

り、適性処理が求められている。¹⁾ 日本国内では、大量保管者である各電力会社等による自社処理、そして国の主導による広域処理が進められている。

廃 PCB 処理技術として、当社は金属ナトリウム分散体法を開発した。

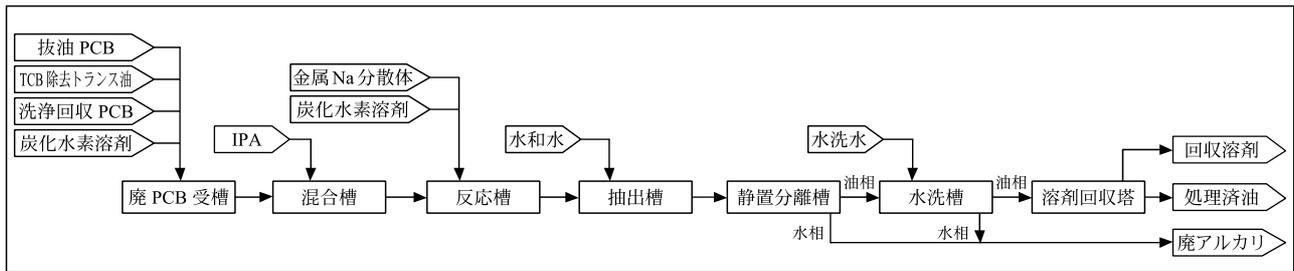


図1 液処理プロセス概略フロー

その過程で、反応条件によっては脱塩素化反応後の水和・抽出工程でエマルジョン状物質の発生が認められた。本報ではその低減方法について報告する。

1. 液処理プロセス概要

図1に金属Na分散体法による液処理プロセスの概略フローを示す。液処理プロセスは、PCB汚染油などを受け入れる廃PCB受槽、被処理液を調製する混合槽、脱塩素化反応をおこなう反応槽、余剰のナトリウムを水和抽出する抽出槽、静置分離槽、水洗槽、そして炭化水素溶剤を回収する溶剤回収塔から成る。

廃PCB受槽には、電気機器から抜油したPCB、TCBを除去したトランス油、汚染部材を洗浄した際に回収されたPCBなどを供給する。混合槽では、所定濃度のPCB汚染油に水素供与体（反応促進剤、イソプロピルアルコール、以下IPAとする。）を添加・混合し、被処理液の調製をおこなう。反応槽では、金属ナトリウム分散体と被処理液を所定温度で攪拌混合し、PCBを脱塩素化反応により無害化する。分析によりPCBの無害化が確認された反応液を抽出槽に送り、水和水を添加し反応時に余剰となったナトリウムを水和する。水和抽出液は静置分離槽において油水分離をおこない、油相は水洗槽に送り再度水洗してIPAなどを除去した後、溶剤回収塔において炭化水素溶剤を回収し、処理済油として排出する。油水分離後の水相はPCB分析確認後、廃アルカリとして排出する。

ここで使用する金属ナトリウム分散体は消防法に基づく試験で絶縁油や重油と同じ危険物第4類第3石油類に分類され、常温で液体として取扱いが可能な物質である。

本プロセスは、90～120℃の比較的低温、常圧下、短時間で無害化処理するプロセスであり、以下の特長があり、安全性に優れている。²⁾

- 1) ダイオキシン類等の有害な副生成物がない。
- 2) 排ガス生成量が少なく、排ガスの処理が容易である。

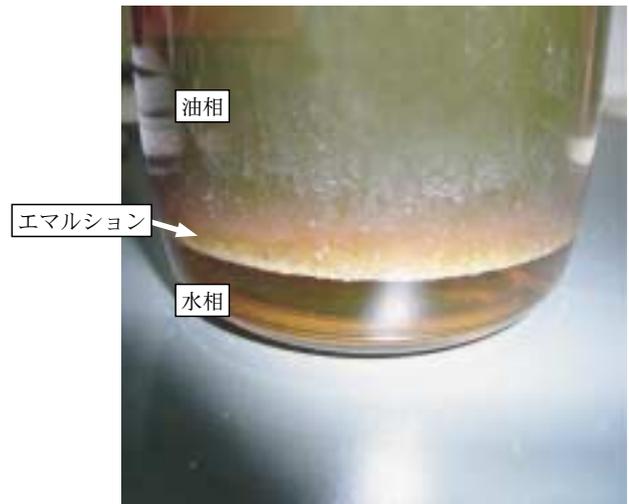


写真1 エマルジョンの外観

3) 高温処理にくらべ絶縁油の劣化が少ない。

2. エマルジョン状物質の生成状況

PCBを脱塩素化反応により無害化し、分析によりPCBの無害化が確認された後の後処理工程における静置分離槽および水洗槽において、静置分離した際に油と水の界面に乳濁し分離しないエマルジョン状物質が発生した（写真1）。この物質は、数日間静置しても分離しなかった。エマルジョン状物質を採取し、遠心分離を試みたが分離せず、親油性と親水性の両方の性質を持つ乳化剤のような性質を持つ物質であることが確認された。

このエマルジョン状物質が、処理済油に混入した場合、廃アルカリ量が増加し、処分費用が増加するため、これを低減する必要があった。

3. エマルジョン状物質の生成機構

エマルジョン状物質の構成成分を分析し、構造解析をおこなった。試料は静置分離槽の油水中間層より採取した。分析前処理として、ヘキサン洗浄により油を除去し、エチルエーテルなどにより、エマルジョン構成物質を抽出し、乾燥したものをFT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）およびGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）分析に供した。

FT-IR 分析条件を表 1 に、同スペクトルを図 2 に示す。2 800~3 000 cm^{-1} に飽和炭化水素の吸収帯、650~900 cm^{-1} および 1 600 cm^{-1} に一置換または二置換の芳香族化合物の吸収帯、さらに 3 300~3 400 cm^{-1} に水酸基の吸収帯がそれぞれ確認され、ビフェニルの一部が水酸基で置換された化合物であることが推定された。

GPC 分析条件を表 2 に、同クロマトグラムを図 3 に示す。エマルション物質の分子量は、ポリスチレン換算で数平均分子量 (Mn) 約 2 100 のオリゴマーであった。

上記分析結果より、このエマルション状物質は、PCB の脱塩素化で生成したビフェニルラジカルの一部が重合し、水和・抽出工程で水酸基をもつ化合物に変性された物質と推定される。

ビフェニル重合体は炭化水素を基本構造とするため親油性であるが、水酸基が付くことにより一部親

水性を併せ持つこととなり、乳化剤のような性質を示し、エマルション生成の原因となっていると考えられた。

金属ナトリウムによる PCB 脱塩素化反応では、水素供与体を積極的に添加しない場合では、PCB の塩素がナトリウムで置換されたビフェニルナトリウムとなる Wurtz 型の反応により重合体が生成するとの報告がある。³⁾ 一方、水素供与体を積極的に添加する場合には、主反応はナトリウムにより PCB から塩素が引抜かれて生成したビフェニルラジカルに水素供与体からの水素ラジカルが結合し、ビフェニルとして安定化する反応である。重合体は、水素ラジカルが結合しなかったビフェニルラジカル of 重合反応により生成すると考えられる (図 4)。⁴⁾ したがって、水素供与体の添加量を増加することにより、ビフェニル重合体の生成量は減少し、エマルション生成も更なる抑制が可能と考えられた。

4. エマルション状物質生成量の抑制方法の検討

エマルション状物質の生成原因が水酸基が結合したビフェニル重合体によるものであることを踏まえ、エマルション生成量の低減対策を検討した。主な低減対策案を表 3 に示す。

表 1 FT-IR 分析条件

FT-IR 装置	PERKIN ELMER 社製 Auto IMAGE
測定方法	顕微 ATR 法
分解能	4 cm^{-1}
スキャン回数	16回

表 2 GPC 分析条件

装置	Waters 社製 HPLC
検出器	Waters2410(R1)
カラム	Polymer Laboratories 社製 PLgel3 μm 50 \times 7.5 mm + PLgel3 μm MIXED-E300 \times 7.5 mm \times 2 本
移動相	約 0.03 % BHT 含有 THF
流速	1.0 mL/min (30 $^{\circ}\text{C}$)
注入量	20 μL

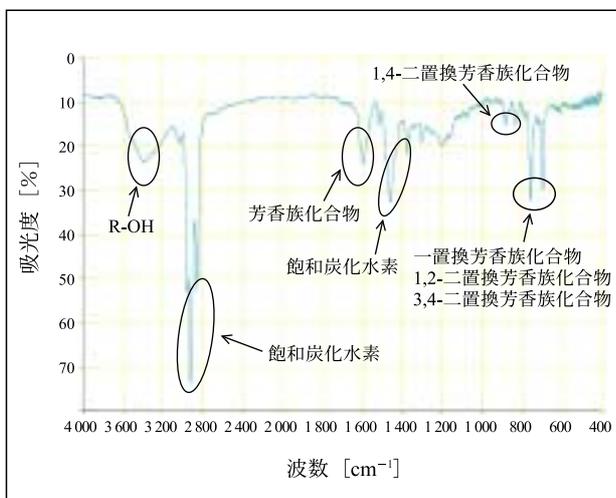


図 2 赤外吸収スペクトル

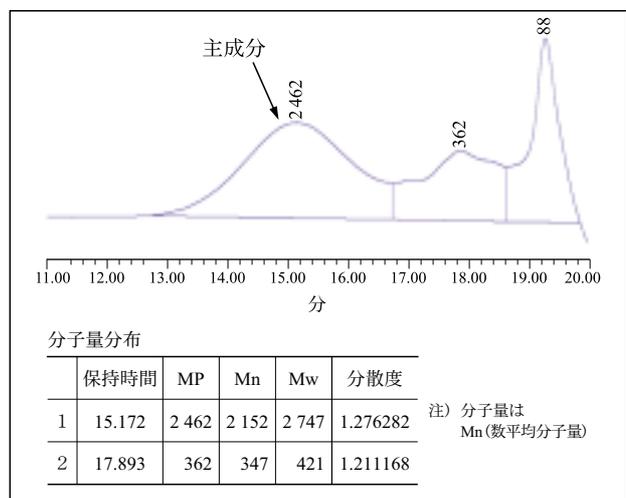


図 3 GPC クロマトグラム

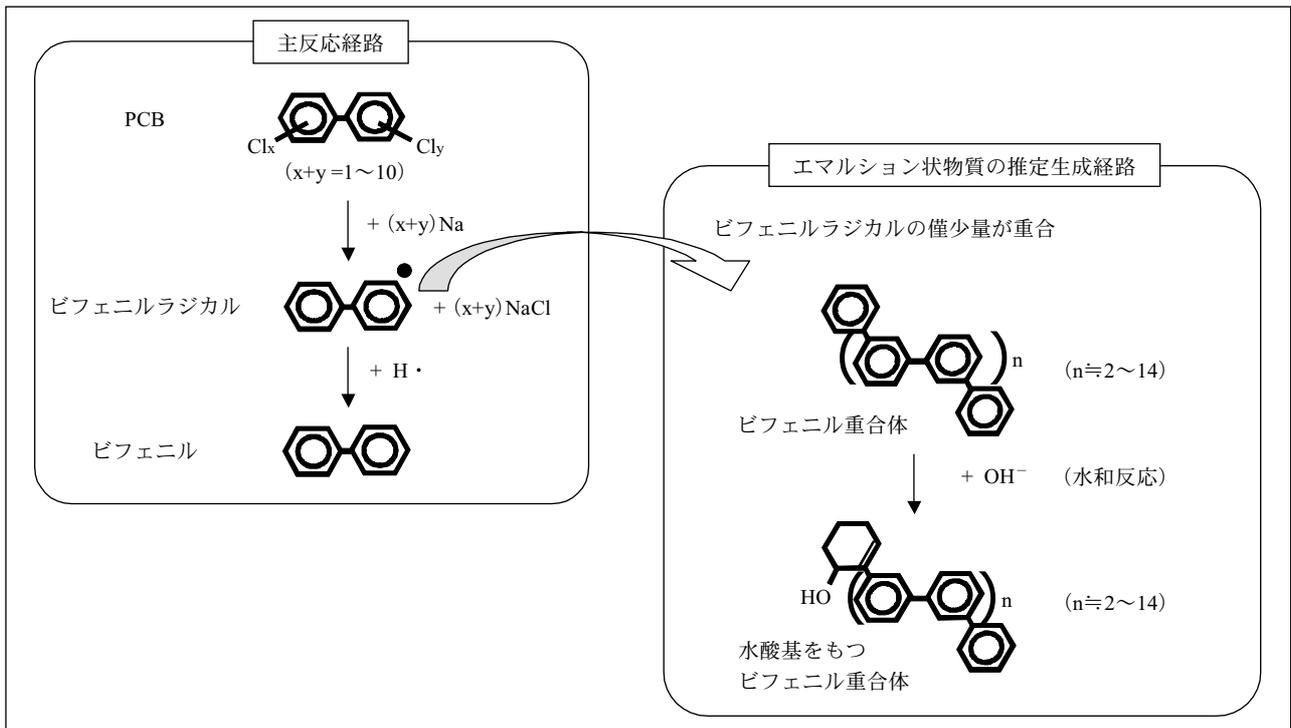


図4 エマルジョン状物質の推定生成経路

表3 エマルジョン状物質の低減対策案

案	A 案		B 案		C 案	
概要	反応工程でビフェニル重合体の生成量を低減		水和抽出工程でビフェニル重合体濃度を溶剤で希釈		水和抽出工程で、水に反応液を制御しながら供給	
反応工程	IPA, 金属 Na 分散体増加		変更なし		変更なし	
抽出工程	抽出水増加		運転条件変更		運転条件変更	
静置分離工程	変更なし		変更なし		変更なし	
水洗工程	変更なし		運転条件変更		変更なし	
エマルジョン量	減少	○	減少	○	減少	○
廃アルカリ量	増加	×	変更なし	○	変更なし	○
IPA 量	増加	×	変更なし	○	変更なし	○
金属 Na 分散体量	増加	×	変更なし	○	変更なし	○
用水量	増加	×	変更なし	○	変更なし	○
装置改造	不要	○	不要	○	一部改造	×
手順変更	不要	○	不要	○	制御システム変更	×
評価順位	3 反応条件変更が必要		1 運転条件変更は比較的容易		2 装置改造が必要	

A 案は、乳化剤の性質を有するビフェニル重合体の生成量を低減することにより、エマルジョンの生成を低減させる方法である。PCB の脱塩素化反応時に添加する水素供与体量を増加することにより、塩素が引抜かれたビフェニルラジカルの重合反応を抑制し、エマルジョン状物質の生成量を低減する方法である。本法は、確実にエマルジョン状物質の生

成量を減少させることが可能であり、廃棄物量もほとんど増加しないというメリットがある。しかし、PCB 脱塩素化反応の条件変更が必要であるため慎重におこなう必要があり、とくに薬剤消費量が増加するため総処理費用が増加するというデメリットがある。

B 案は、水和抽出時にビフェニル重合体を希釈す

ることにより、エマルション生成を抑制する方法である。この方法ではPCB脱塩素化反応条件の変更は必要なく、反応薬剂量も変更する必要がない。水和抽出時の運転条件を変更する必要があるが、これは比較的实施しやすい。

C案は、水和抽出工程で、槽内にあらかじめ水和水を仕込んでおき、反応液を制御しながら供給することにより、未反応の金属ナトリウムの液中濃度を低く保って水和反応をおこなう。ピフェニル重合体に水酸基が付いた物質の液中濃度は徐々に増加するため、水和当初から反応液全量を攪拌混合する場合にくらべ、エマルションの生成を抑制することができる。この方法では、脱塩素化反応条件の変更は必要ない。しかし、装置の一部改造および制御システムの変更が必要である。

その他様々な要因を考慮し、B案を基本とした対策をおこなった。その結果、水和・抽出時に炭化水素溶剤を添加しピフェニル重合体を希釈するとともに、攪拌回転数を下げ液滴微細化を緩和し、水和・抽出温度を下げ界面張力の低下を抑制することにより、新たな重合体の発生がないことを確認した。廃アルカリ総量も増加しないことがわかった。

む す び

金属Na分散体法によるPCB処理において、無害化処理後の油相と水相の界面に発生したエマルション状物質の生成原因を調査し低減方法を検討した。エマルション状物質を構成する成分を分析した結果、PCBの脱塩素化反応により生成したピフェニルラジカルの一部が重合して生成したメタフェニレン型ピフェニル重合体に水和抽出工程で水酸基が付加されることにより、乳化剤の性質を示す物質が生成し、エマルションを形成したものと考えられた。この低減対策として、水和抽出工程において炭化水素溶媒を増加しピフェニル重合体濃度を低下させることにより、エマルション状物質の生成を抑えることができた。

[参考文献]

- 1) 環境省, POPs条約に基づく国内実施計画
<http://www.env.go.jp/chemi/pops/plan/all.pdf>
- 2) 小倉正裕, 井出昇明, 川井隆夫: 神鋼パンテック技報, Vol.45, No.1, p.2-5 (2001)
- 3) 有泉彰, 大塚哲郎, 神山昌士, 細見正明: 環境化学, Vol.7, No.4, p.793-799, (1997)
- 4) 小倉正裕, 井出昇明, 川井隆夫: 第10回環境化学討論会講演要旨集, p.40-41 (2001)