

SPプロセス法（金属Na分散体法）による PCB汚染油の脱塩素化



Dechlorination of PCB Contaminated Oil by SP Process
(Sodium Pulverulent Dispersion Oil Put on Process)

(技)研究開発部
川 井 隆 夫
Takao Kawai
中 西 勉
Tsutomu Nakanishi
服 部 孝 弘
Takahiro Hattori
荻 谷 英 明
Hideaki Kariya

神鋼パンテックは PCB 汚染廃棄物中の PCB の化学的脱塩素化処理技術（SP プロセス（ナトリウム粉末分散油添加法））を開発し、実機規模装置でそれぞれ10 mg/kg, 100 mg/kg, 1%, 10%の汚染濃度の汚染油処理実証実験を行った。化学的処理工程では、100 mg/kg濃度までは90℃, 1%以上では200℃以下の比較的低温で残留 PCB 濃度を20 µg/kg以下に低減できた。分解に要した時間は、100 mg/kg以下では1時間以内、1%以上でも3時間以内であった。脱塩素プロセスで生じた廃液中には PCB 処理過程で二次生成した有機物が含まれ、しかも褐色を呈しているが、生物学的処理法で90%以上分解し、排水基準を十分達成できた。処理過程における副生成物のモニタリングを行い、いずれの過程においてもダイオキシンやコプラナー PCB の新たな生成は認められなかった。反応過程で生ずる排気ガスの分析でも PCB 等は検出されなかった。本処理装置はコンテナサイズに収納し、移動容易な装置であるので PCB 汚染物保管サイトにて処理することが可能である。

A chemical treatment Process for the dechlorination of PCB contaminated in waste material, named SP process, has been developed and the pilot scale test has been applied to a PCB contaminated electric insulating oil. The experiment of the concentration of 10 mg/kg, 100 mg/kg, 1% and 10% were carried out and completed the dechlorination to lower than 20 µg/kg, respectively. When the PCB concentration of 10 and 100 mg/kg, dechlorination was completed within an hour, and also completed in three hours when the concentration of 1% and 10%. The wastewater formed via dechlorination process is dark brown colored, and this dissolved organic matter, which is by-product of the dechlorination process. This wastewater is biologically treated and more than 90% of organics is decomposed and cleared the wastewater disposal standard. From the analyses of dioxins, furans, coplanar PCBs and hydroxy PCBs, it is recognized that these substances were not produced but reduced in this dechlorination process. Even in the exhaust gas, the analytical data of PCBs, dioxins and furans proved that these toxic substances does not exist. Since this equipment facilitate in container size as mobile type, it is able to treat on site of storing PCB contaminated wasts.

Key Words :

PCB 汚染廃棄物	PCB contaminated oil
化学処理法	Chemical method
脱塩素	Dechlorination
ナトリウム分散絶縁油	Sodium pulverulent dispersion

まえがき

1881年にドイツで初めて合成された PCB (Poly Chlorinated Biphenyl: ポリ塩化ビフェニル) は化学的に安定で熱分解しにくく、酸化されにくいこと、酸・アルカリに安定で金属を腐食しないこと、水に極めて溶けにくいこと、絶縁性、耐熱性、耐薬品性に優れることから、トランス、コンデンサーなどの電気絶縁油や熱交換器の熱媒体、感圧複写紙などに使用され、世界的には約100万トン以上、日本では5万9千トンほどが生産され、5万4千トンが国内消費されている¹⁾。

しかし、1968年のカネミ油症事件などにより PCB の毒性が問題化し、1972年製造中止となり、1974年には特定化学物質に指定されるに伴い、PCB に汚染されたトランス、コンデンサーなどの廃棄物は特別管理廃棄物に指定され、保管および数量の届け出が義務づけられて今日に至っているが、年月を経て、保管物が所在不明となるなど、維持管理が必ずしも万全ではなく、保管容器の老朽化とともに二次汚染を防止するための早急な対応が求められている。

1997年6月に廃掃法が改正され、1998年6月より化学法による処理が実施可能になったが、1986年の廃掃法改正により PCB の燃焼処理が唯一の処理法として認められているにもかかわらず、日本では一般市民感情にはこれらの廃棄物処理に対する強いアレルギーがみられ、理性的な解決が難しく今日に至っており、法改正後も困難な場合も少なくないと考えられる。

この原因の一つとして次のようなことがあげられる。つまり、旧来より開発されてきた PCB 処理技術は PCB から脱塩素をおこない無害化する方法のみであり、この処理の結果派生する廃液については特に処理法が議論されてこなかった。この背景として、PCB 処理先進国であるアメリカ、カナダでは濃度レベルが 2 ppm (2 mg/kg) 以下では一般廃棄物とみなされること、そのため、処理廃液はすべて一般廃棄物として処理することが可能であることがあげられ、これでは日本の一般市民に受け入れられる余地は非常に少ないと言える。

そこで、われわれは一般市民に受け入れられやすいプロセスを検討してきた。すなわち、海外で実績の高い PCB の効率的かつ安全性の高い脱塩素法(金属 Na 分散体法)と、脱塩素化処理の過程で生成する廃液を生物処理によって含まれる有機物を減少させるプロセスを組み合わせ、処理システムか

ら極力廃棄物を生じさせないことを考慮したプロセスで、SP プロセス (Sodium Pulverulent Dispersion Process) と称し、すでに報告した²⁾。

いうまでもなく、PCB 汚染物の移動に関する規制は厳しいものがあり、できる限り移動させずに保管場所にて処理できること、これに要求される設備はコンパクトで、系外に二次的な有害副生成物を発生させないもの、又、処理方法としては複雑でなく、扱いやすい方法であることが望まれる。処理対象の性格上、保管場所に向いて処理が可能であることは処理をおこないやすくする重要な要因と考えられるので、機動性に富む、コンテナタイプの装置仕様で処理が行えるよう設計した。

このたび、本法の性能確認のため、実機規模試験装置を製作し、試験をおこなう機会を得たので、実験結果を報告する。

実証実験に用いる装置は、保管場所への移動が容易なコンテナ規模の外形寸法を有し、被処理油の一時受入槽や窒素ガス、生物処理設備以外の脱塩素反応処理装置はすべてコンテナ内に設置した。

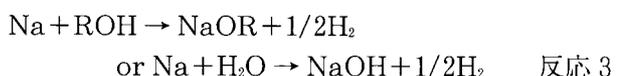
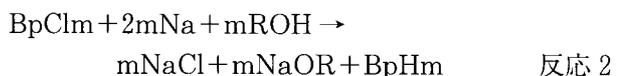
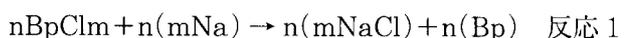
1. SP プロセス法の基本原理

SP プロセス法のプロセスフローを第1図に示す。

本法は(1)汚染油中の PCB から脱塩素処理する工程と、(2)反応生成廃液を生物処理によって有機物量を減少させて排水基準以下の水質に改質する工程からなっている。各工程の概要を述べる。

1.1. 脱塩素工程

脱塩素工程の基本となる化学反応は次に示す反応式で示される

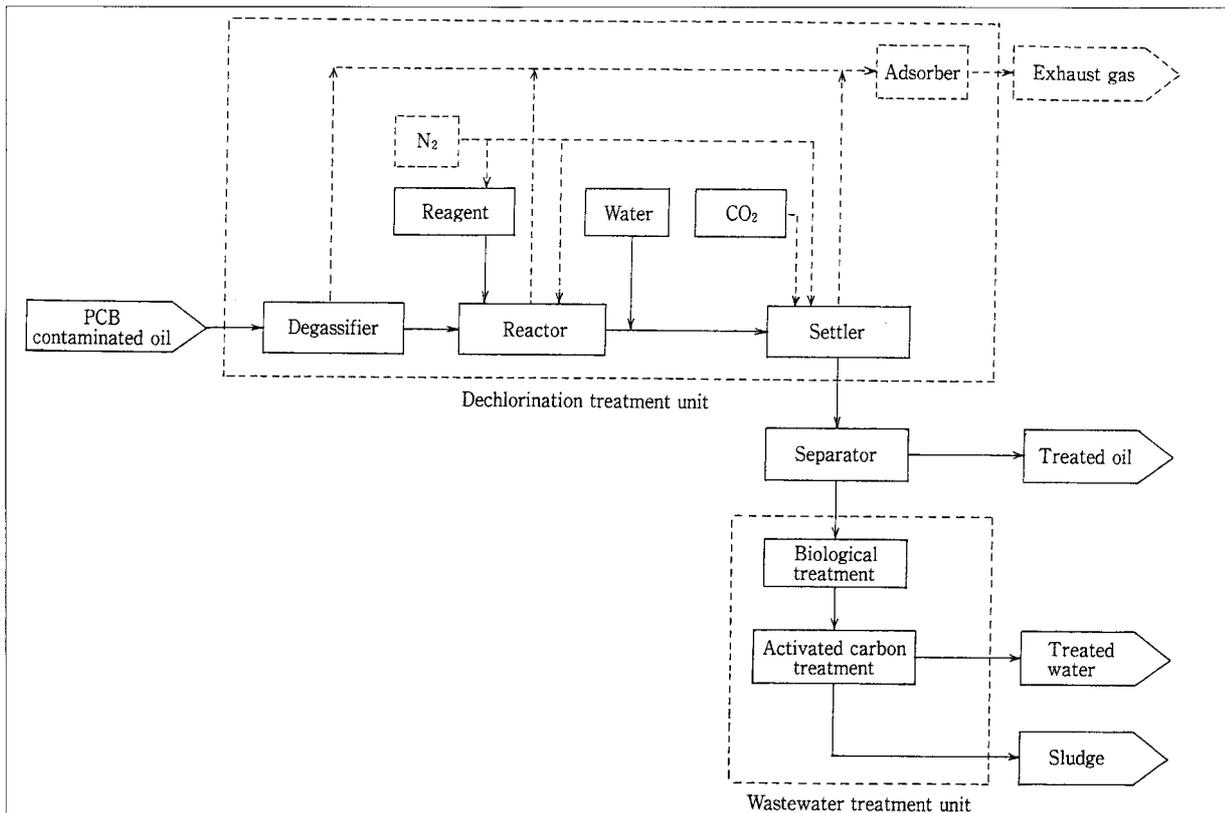


R : 炭化水素基

Bp : ビフェニル環 ((10-m) の H を含む)

m = 1 から 10

脱塩素工程の原理は次のように要約される。すなわち、超微粒子金属 Na (ナトリウム) を電気絶縁油中に分散させた懸濁油を被処理油中に添加攪拌して、被処理油中に含まれる PCB と金属 Na を反応



第1図 SPプロセスフローダイアグラム
Fig. 1 Process flow diagram of SP process

させてNaClを生成させるとともに、同時に添加したプロトン供与体からCl(塩素)の抜けた部位にプロトンを供給する事によりビフェニル類に変換して安定化をはかる。

本反応は金属Naによる還元反応である。従って、本反応によるダイオキシン類の生成がないのが特徴である。

1. 1. 1. 反応促進剤

1ℓおよび20ℓ規模の基礎実験から、低濃度の場合プロトンは絶縁油から供給される量で充足するので、プロトン供与体(反応促進剤)を添加しなくても脱塩素反応は進み、かつビフェニルの重合=ポリマー化は生じにくいことが判明している。だが、高濃度の場合、促進剤の種類および量によって脱塩素反応速度が大きく影響を受ける結果、塩素含有ポリマーが新たに生成したり、脱塩素化率が目標に達しないなどの現象が生ずる。従って、促進剤として、低濃度の場合には極微量の水を、高濃度の場合にはイソプロピルアルコールを添加して反応の維持を図った。

1. 1. 2. 反応温度

反応温度は低濃度汚染油の場合約90℃である。1%以上の高濃度汚染油の場合は1%で120℃、10

%で170~180℃に設定した。

1. 2. 生成廃液の生物処理工程

脱塩素反応によって生じたビフェニルは飽和溶解度までは絶縁油中に溶解するが、油に溶解しないで水溶液中に懸濁した有機物については、SPプロセスでは生物分解法により処理して系外に排出させないことを意図しているのも特徴の一つである。

2. 実験設備の概要ならびに安全対策

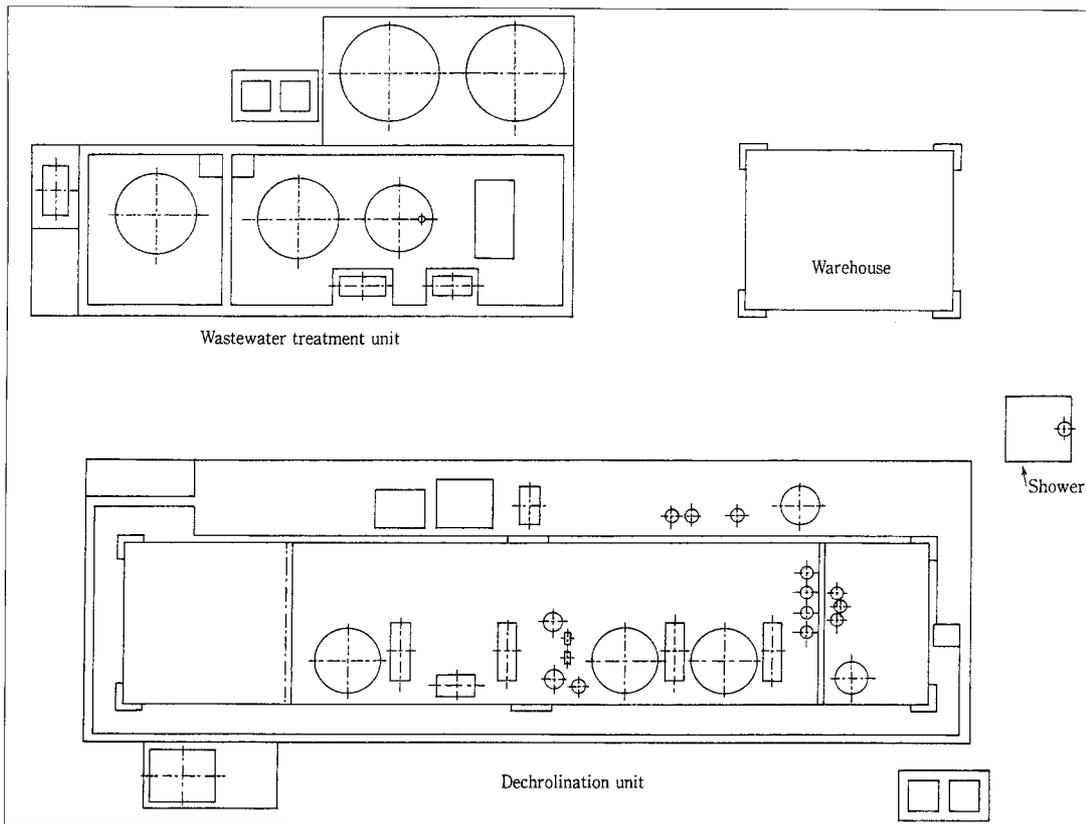
2. 1. 設備の概要

実証試験に使用した装置設備の平面配置図を第2図に、装置の全景を写真1に、コンテナ装置の内部を写真2に、処理装置の内容を模式的に第3図に、それぞれ示す。

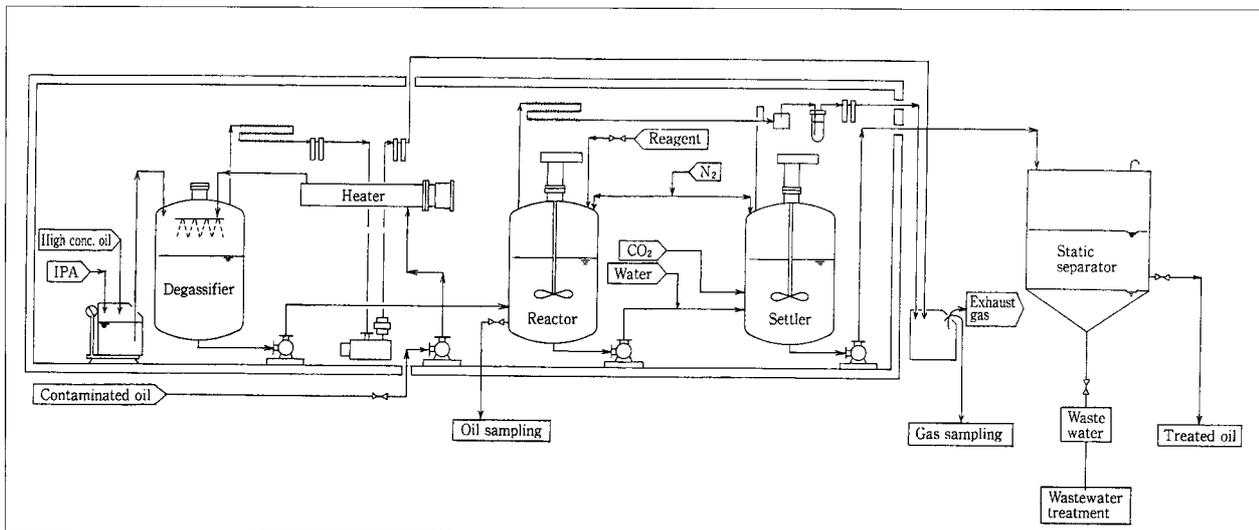
それぞれの処理槽の容量は約650ℓ、処理能力としては低濃度PCBの場合で500ℓ/batchである。これはコンテナサイズに装置を集約して、PCB保管場所に移動可能な可搬型処理設備として設計したもので、実作業装置とほぼ同じ規模である。

この処理設備は大きく区分して、主体である反応処理設備と火災時に対応する防火・消火設備からなっている。

反応処理設備は次に示す機器構成からなっている。被処理油受け入れのための貯留槽、油加熱器、減



第2図 装置の概略配置図
Fig. 2 Outline layout of pilot scale test equipment



第3図 反応およびサンプリングのフロー
Fig. 3 Schematic flow of reaction and sampling

圧蒸留槽、反応薬剤貯留ならびに計量槽、反応槽、抽出槽、静置分離槽、排ガス・トラップ、ならびに生成廃液の生物処理槽から構成される。

2. 2. 環境汚染対策

環境汚染対策として次の項目を実施した。

(1) 装置を設置するにあたっては基礎として全体を

防油堤で囲み、万一の場合にも土壌への汚染などの二次汚染を引き起こさないようにした。

(2) 装置室内部は換気扇により強制排気を行い、排気は活性炭フィルターを通過して外部に放出されるようにした。

(3) 受け入れ槽以降、静置分離槽までは密閉式となっ

ており、しかもサンプリングバルブを設け、系外へのPCB漏洩はサンプリング液を除いて一切ないようにした。

- (4) 減圧蒸留槽および反応槽での工程で発生する飛散物が系外に排出されないように、オイル・トラップおよび活性炭フィルターを設置した。
- (5) 被処理油を保有する装置部には設置床部全面に防液堤（オイル・パン）を設け、外部に漏洩することなく回収できるようにした。
- (6) 生物処理槽では処理油以外の副生成物（懸濁液状）を生物処理により分解し、環境基準に適合する水質に改質するようにした。

2. 3. 防火対策

装置全般について、安全増モーター防爆仕様の電気機器ならびに本質安全防爆機器の使用により電気火花による着火を防止し、また、アース配線を確実にして漏電あるいは静電気による着火の防止をはかった。

反応薬剤貯槽ならびに計量槽と、反応槽までの配管経路には、まず加熱したトランス油、続いて N_2 ガスにて配管内をクリーニングするとともに、酸素などナトリウムを酸化させる物質の接触がないように、運搬用容器とともに密閉系で移し替えを行うようにした。

2. 4. 火災予防対策

火災予防対策として、自動火災報知器を設置し、制御室ならびに事務所で監視した。また、消火設備として、ナトリウム分散体用にアルゴンガスとメタリックス20型消火器を装置室に設置、絶縁油用に

ABC薬剤消火器を同じく設置した。

2. 5. 安全管理

- (1) 実験にあたっての開始時点検では配管系の漏洩や腐食などのチェックの他に、ドレーンの掃除、試料のサンプリングをおこない、分析にて性能確認を行った。
- (2) 実験の開始前後に装置周辺土壌、および集水ピットの雨水を採取し、分析により、PCBの漏洩の有無を検査した。また、実験中は排気ガスならびに室内空気サンプリングをおこない、PCB飛散漏洩の有無を検査した。
- (3) 被暴したときの対策として洗浄用シャワーや洗眼台を設置した。

3. 実験方法

3. 1. 試料ならびに反応薬剤

実験に用いた試料は、希釈用の低濃度汚染トランス油と濃度調整用の高濃度PCBトランス油である。これらの試料を必要な濃度に応じて秤量し、減圧蒸留槽内で混合して濃度調整をおこなった。

希釈用トランス油のPCB濃度は10 mg/kgである。濃度調整用には高圧トランス（25 kVA）充填のトランス油でPCB濃度は36.2%である。反応薬剤は新しいトランス油に金属Na微粒子を分散懸濁させたもので、実験室にて調製したものを使用した。金属Na濃度40 wt%，金属Naの最大粒径10 μm ，平均粒径2～3 μm である。



写真 1 装置の外観
Photo. 1 The outlook of the facility

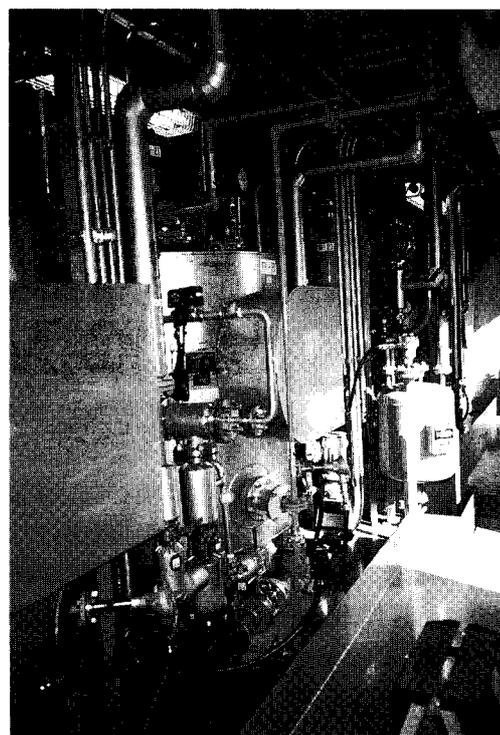


写真 2 装置室内の状況
Photo. 2 The inside of the container

3. 2. 試料の調整および反応の手順

3. 2. 1. 低濃度汚染油 (10 ppmおよび100 ppm)

はじめに汚染油貯槽から所定量の汚染油を減圧蒸留槽に導入し、95℃に加熱しながら水分等の揮発成分を除去した。この後、100 ppm濃度の場合は100 mg/kg濃度となるように、高濃度 PCB 油を秤量し、専用の導入管を用いて減圧蒸留槽に導入した。

減圧蒸留後、反応槽に試料を移送し、90℃に保持、攪拌しながら反応させた。試料を反応槽に導入後、反応終了までN₂ガスを流しながらO₂を遮断するとともに反応過程で発生するH₂ガスを系外に排出した。

3. 2. 2. 高濃度汚染油 (1%および10%濃度)

低濃度汚染油貯槽から減圧蒸留槽に導入し、低濃度汚染油の処理と同じく減圧蒸留した後、目標濃度に調整した。その後、イソプロピルアルコールを所定量添加した。この調整液を反応させた。液温維持のため1%濃度では120℃から130℃に、10%濃度では170℃から190℃に加熱した。

被処理液の反応槽注入完了時を反応開始とした。反応槽の雰囲気条件は低濃度汚染油の場合と同じである。

3. 3. 中和ならびに油水分離

反応液の分析により残留 PCB 濃度が20 μg/kg以下であることを確認の後、反応液を反応槽から中和槽に移しながら反応条件に応じて2~11 Nm³のCO₂ガスと20~120 lの水を反応液に混合攪拌し、過剰のNaを中和した。中和槽ではサンプリングにより中和を確認ののち、静置分離槽に移送し、ここで12時間以上静置して処理油と廃液に分離した。

3. 4. 廃液の生物処理

廃液をpH7に調整し生物処理を行ない、2日経過後、粉末活性炭を添加し、ブフナー漏斗で濾過をおこない、この濾液を最終処理水とした。

4. サンプリング

4. 1. 反応液のサンプリング

第3図に示すように、所定時間経過後、反応槽の下方側面に設置したサンプリングバルブを開いて、反応液を採取した。開いてはじめての200 mlを廃棄した後、約100 mlの採取をおこない、ただちに等量の水を添加し強く攪拌して反応を停止させて PCB 濃度分析用試料とした。サンプリングの状況を写真3に示す。

試料容器は低温の場合はポリエチレン製試料ビンを用い、高温の場合はポリカーボネート製試料ビンを用いた。

4. 2. 処理油、廃液ならびに生物処理排水

処理油は静置分離槽で静置分離後、分析用に採取した。廃液は同じく分析用に採取し、そのほかは20 lを生物処理に用いた。生物処理水も同様に分析用試料を採取した。

4. 3. 環境影響調査

試験前後に土壌、集水ピット雨水及び排気ガス等の PCB 分析用サンプリングをおこなった。代表例として写真4に土壌のサンプリング状況を示す。



写真3 処理油のサンプリング状況
Photo.3 Photograph showing the sampling of treated oil



写真4 土壌のサンプリング状況
Photo.4 Photograph showing the soil sampling

5. 分析方法

5. 1. 残留 PCB 濃度

被処理油のクリーンアップとして DMSO 処理の後多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ処理³⁾をおこなった。廃液、処理水の前処理は公定法によったが、試料の油汚染の程度に応じて油の前処理に準じて処理をおこなった。

PCB 濃度測定にはキャピラリーカラム GC-ECD 法によった。キャピラリーカラムには SPELCO 社製カラム SPB-5 を用い、スプリットレスで測定した。CB % 値ならびに測定条件は宮田らの方法⁴⁾に従った。

5. 2. コプラナー PCB, ダイオキシン類, 塩素化フェノール類

これらはダイオキシン分析マニュアル等の分析方法に準じて GC-MS 法^{4~6)}にて行った。

5. 3. その他の分析項目

その他の分析項目の分析方法については JIS に指定されているものについては JIS 法に従い、それ以外は一般的に標準とされている方法に従った。

5. 4. 急性毒性試験および変異原性試験

急性毒性試験および変異原性試験は (財) 日本食品分析センターに依頼した。

6. 実験結果ならびに検討

6. 1. 脱塩素化反応

PCB 残留濃度測定結果を第 4 ~ 6 図, この時の液温の状況を第 7, 8 図に示す。いずれの場合も最終的には PCB 残留濃度 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。10 ppm 濃度の場合には 10 分後には 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。1 % では 40 分後, 10 % では 3 時間後に 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。

第 1 表に示すように, ダイオキシン類は 10 ppm および 100 ppm の低濃度試料では定量下限値 (0.005 ng-TEQ/g) 以下, 高濃度試料では 1 % 試料

で 200 ng/g (5.8 ng-TEQ/g), 10 % 試料で 690 ng/g (33 ng-TEQ/g) であったが, 処理後はいずれも定量下限値 (0.005 ng-TEQ/g) 以下であった。

コプラナー PCB は処理後は 10 ppm および 100 ppm 処理では 8.4 ng/g (0.99 pg-TEQ/g) および 5.3 ng/g (0.70 pg-TEQ/g), 1 % および 10 % 試料で 16 ng/g (2.5 および 2.3 pg-TEQ/g) であった。ヒドロキシフェノールはいずれも定量下限値 (5 ng/g) 以下であった。

塩素分析結果より塩素収支計算をおこなった結果, 処理前の試料に含まれる量に対する廃液中の塩素含有量の割合は, いずれの場合も誤差範囲内ではほぼ 100 % であり, しかも, 廃液中の塩素は無機塩素の形態で存在することからほぼ完全に PCB の塩素は NaCl として脱塩されたと考えられた。

6. 2. 廃液の生物処理

廃液の生物処理結果を第 2 表に示す。pH, BOD, COD, TOC, n-Hexane 抽出量は処理によりいずれも排出基準を十分に充たす値に下げることができた。第 3 表に示すように BOD, COD, TOC, n-Hexane 抽出量の除去率はいずれも 90 % 以上で, ほとんどは 96 ~ 99 % 以上の除去率であった。

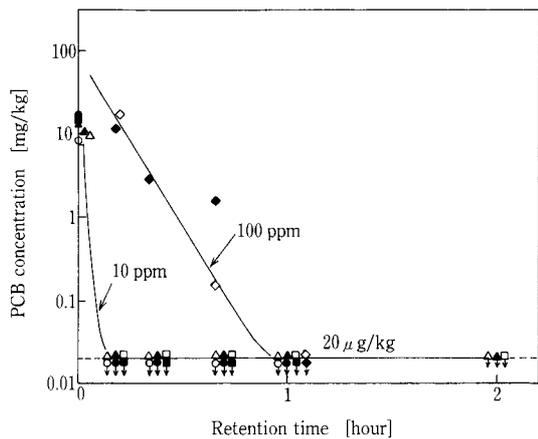
最終処理水の PCB は定量下限値 (0.5 $\mu\text{g}/\ell$) 以下, ダイオキシン類は定量下限値 (0.08 ng-TEQ/ ℓ) 以下であった。このほかの重金属類, 有機化合物類も水質汚濁防止法排水基準値以下を充たしていた。

6. 3. 環境影響調査

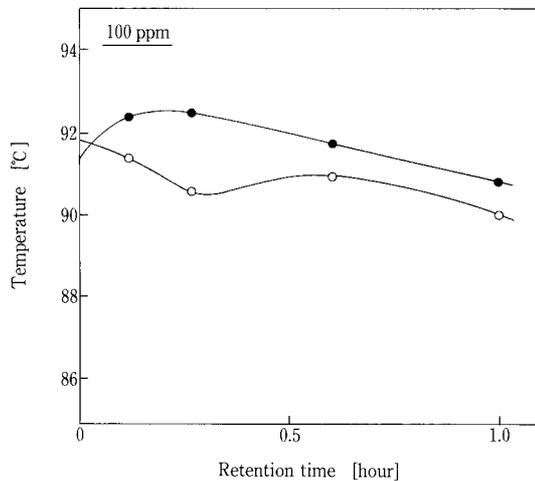
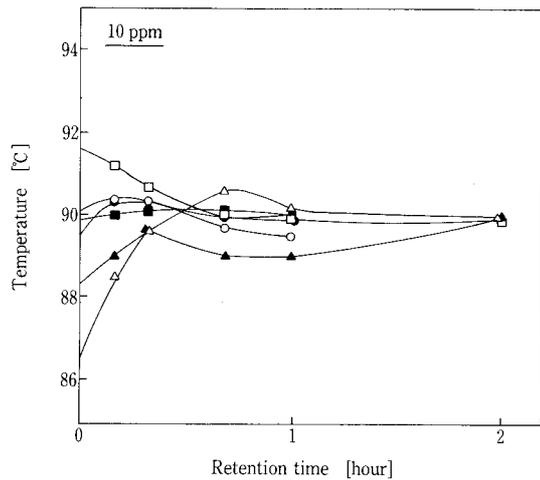
本実験の前後および最中における装置周辺の環境への PCB 排出を調べた結果は第 4 表に示すように, 実験設備周囲の土壌, 設備内の大気, 防油堤に溜まった雨水, それぞれに変化は認められなかった。実験中の反応装置から排出される排気ガス中の全 PCB 濃度も 0.02 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下であった。

第 1 表 処理試料 (絶縁油) のダイオキシン類分析結果
Table 1 Analytical result of total dioxins in treated oil

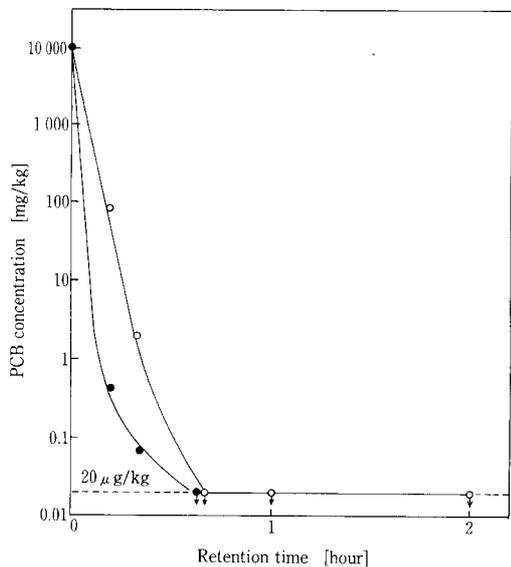
Items	Conc.	10 ppm		100 ppm		1 %		10 %	
		Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
T. Dioxins	[ng/g]	N.D.* ¹	N.D.* ¹	N.D.* ¹	N.D.* ¹	200	N.D.* ¹	690	N.D.* ¹
(T. PCDD _s +T. PCDF _s)	[ng-TEQ/g]	N.D.* ²	N.D.* ²	N.D.* ²	N.D.* ²	5.8	N.D.* ²	33	N.D.* ²
*1) Detection limit T ₄ ~ P ₅ CDD/DF : 0.008 ng/g, H ₆ ~ H ₇ CDD/DF : 0.02 ng/g, O ₈ CDD/DF : 0.04 ng/g									
*2) Detection limit 0.005 ng-TEQ/g									



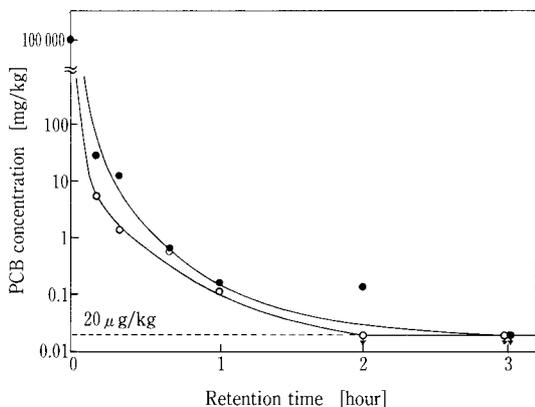
第4図 10 ppm 及び 100 ppm汚染油の反応処理による PCB 残留濃度の経時変化
 Fig. 4 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time



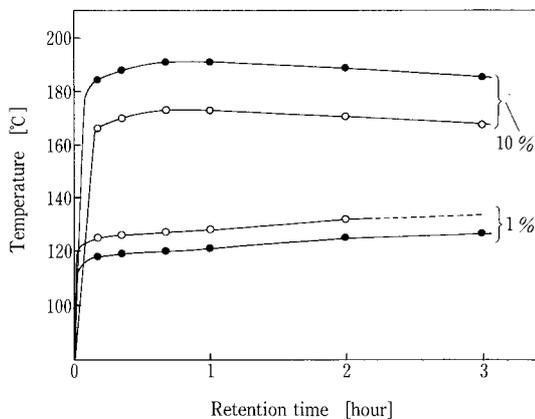
第7図 10 ppm 及び 100 ppm汚染油の反応処理に伴う液温の経時変化
 Fig. 7 The variation of temperature of treated oil as a function of retention time



第5図 1%汚染油の反応処理による PCB 残留濃度の経時変化
 Fig. 5 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time



第6図 10%汚染油の反応処理による PCB 残留濃度の経時変化
 Fig. 6 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time



第8図 1%及び10%汚染油の反応処理に伴う液温の経時変化
 Fig. 8 The variation of temperature of treated oil as a function of retention time

第2表 脱塩素処理後廃液の(生物+活性炭)処理水質分析結果

Table 2 The result of treated water quality after biological and activated carbon treatment

Items	Conc.	Concentration			
		10 ppm	100 ppm	1 %	10 %
pH	[—]	6.0	6.0	6.0	6.5
BOD	[mg/l]	1.6	0.9	9.7	1.1
COD	[mg/l]	30	17	20	5.5
TOC	[mg/l]	30.4	5.4	42	4.9
n-Hexane extracts	[mg/l]	0.6	< 0.5	1.4	1.2
PCB	[μg/l]	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*1
Total dioxins (T. PCDDs+T. PCDFs)	[ng/l]	N.D.*2	N.D.*2	N.D.*2	N.D.*2
	[ng-TEQ/l]	N.D.*3	N.D.*3	N.D.*3	N.D.*3
		Effluent standard of Water Pollution Control Law *1) Detection limit 0.5 μg/l *2) Detection limit T ₄ ~ P ₅ CDD/DF : 0.1 ng/l H ₆ ~ H ₇ CDD/DF : 0.4 ng/l O ₈ CDD/DF : 0.8 ng/l *3) Detection limit 0.08 ng-TEQ/l [pH : 5.8~8.6] BOD : < 160 mg/l COD : < 160 mg/l n-Hex. : < 5 mg/l PCB : < 0.5 μg/l			

第3表 脱塩素処理後廃液の(生物+活性炭)処理による有機物除去効果

Table 3 Effect of decreasing organic matter by biological and activated carbon treatment

Items	Condition	10 ppm			100 ppm			1 %			10 %		
		Raw water	Treated water	Removal rate	Raw water	Treated water	Removal rate	Raw water	Treated water	Removal rate	Raw water	Treated water	Removal rate
BOD	[g]	168	0.5	99.7 %	115.5	0.2	99.8 %	168	2.1	98.8 %	57	0.1	99.7 %
COD	[g]	392	9.7	97.5 %	266	4.7	98.2 %	236	4.2	98.2 %	56	0.7	98.7 %
TOC	[g]	231.2	9.8	95.7 %	333.2	4.2	98.7 %	148.8	8.9	94.0 %	37.3	0.7	98.2 %
n-Hexane extracts	[g]	14.8	0.2	98.7 %	52.5	0.1	99.7 %	3.2	0.3	90.7 %	0.1	0.1	—
		Removal rate [%] = (Conc. of raw water [g] - Conc. of treated water [g]) ÷ Conc. of raw water [g]											

6. 4. マウスを用いた急性毒性試験

マウス雄雌それぞれ10匹を用いて代表例として100 ppm処理および10 %処理試験の生成廃液ならびに処理水をそれぞれに20 ml/kg経口投与し、4週間後剖検をおこない異常の有無を観察した。その結果、死亡例はなく、異常は認められなかった。

6. 5. 変異原性試験

代表例として100 ppm処理および10 %処理試験の生成廃液ならびに処理水の4種類について評価した。5菌株を用い、200~12.5 μl/平板の試験用量で評価した結果、いずれも陰性であった。

6. 6. 処理油の再利用性の検討

脱塩素処理後の処理油の再利用については、

(1) 絶縁油としての再利用

(2) ボイラー等の燃料としての再利用

の2点が考えられるが、特に(1)については本処理法の処理温度が比較的低温のため変性が少ない特徴があり、導入元の Powertech 社でも絶縁油として再利用している。この選択の条件として油の必要特性はもちろん、新油と再生油とのコストメリットが重要である。

6. 6. 1. 電気絶縁油としての再利用可能性

絶縁油として再利用するためには処理油中の不純物を除去するために酸性白土による精製があらたに必要であるが、本実験ではろ紙によるろ過のみをおこなった試料について評価に用いた。評価項目は

第4表 環境影響調査結果(全PCB)

Table 4 Total PCB analysis of environment of test facilities

Sample \ Sampling		Before operation	During operation	After operation
Soil near the test facilities	1	N. D.* ¹	—	N. D.* ¹
	2	〃	—	〃
	3	〃	—	〃
Atmosphere in test facilities		N. D.* ² (n=3)	N. D.* ² (n=3)	N. D.* ² (n=2)
Exhaust gas from reactor		—	N. D.* ² (n=7)	—
Accumulated water	in pit	N. D.* ³ (n=2)	N. D.* ³	—
	in oil pan	—	N. D.* ³ (n=2)	N. D.* ³ (n=2)

*1) Detection limit 2ng/ℓ, *2) (Detection limit 0.02μg/Nm³), *3) (Detection limit 0.2μg/ℓ)

第5表 処理油の電気絶縁油としての性状

Table 5 Physical property try of treated oil as insulation oil

Items	JIS Standard (JIS C 2320:93)	Treated oil
Density (at 15 °C) [g/cm ³]	<0.91	0.86
Viscosity (at 40 °C) [cSt]	<13	9.6
Viscosity (at 100 °C) [cSt]	<5.5	2.5
Flow point [°C]	<-27.5	<-42.5
Flashing point (P.M) [°C]	>130	134
Total acid value [mgKOH/g]	<0.02	<0.01
Dielectric breakdown voltage (2.5 mm) [kV]	>30	54

*Methods of examination is based on JIS C 2101

JISに定められた項目である。分析の結果は第5表に示すように、再生油の必要特性は十分にJIS規格をみたすものであった。

6.6.2. 燃料としての再利用可能性

電気絶縁油は基本的に鉱物油であり、燃料油と原料は同質である。したがって、再生油も基本的には燃料として使用可能と考えられるので、燃料としての性状をJIS法により測定し、結果をJIS規格と対比して第6表に示した。これより、発熱量はA重油と同等であり、他の不純分もいずれも低い値を示し、燃料としても十分再利用可能であることが明らかとなった。

6.7. 設備の操作性

6.7.1. 脱塩処理

今回の実験ではテスト装置として濃度条件を変えた試料をテストしたので、分析により処理の確認をおこなうのに時間を要したが、処理条件が決定された被処理油については、バッチ処理ではあるが、逐次処理が容易である。従って、低濃度の場合には脱

ガスから反応終了までおよそ2時間以内で1バッチの処理が進行し、第1バッチ以降は反応待ち時間の間に脱ガス処理がなされるため、定常状態では約6~8バッチ/日、(4m³/日)程度の処理が十分可能であると考えられた。濃度の異なる汚染油、特に高濃度汚染油を処理する場合は反応時間そのものも長くなることから、10%濃度で約600ℓ/日程度の処理量となると考えられた。

本処理の基本は汚染油中のPCB濃度の把握が鍵となる。本処理技術は所定の濃度範囲に対して比較的広い試薬配合比で処理が対応できるが、被処理試料の分析が基本となる。この点については処理プラントに分析設備を付帯させること、技術開発拠点(当社においては技術研究所)にGC-ECD, GC-MS(四重極型:低~中分解能型), GC-MS(磁場型:高分解能型)を設置し、自社の品質保証体制を確立することで迅速な処理を確保する予定である。

第 6 表 処理油の燃料としての性状
Table 6 Physical property of treated oil as fuel

Items		A Heavy oil JIS Standard (JIS K 2205:91)	Treated oil	Method of examination
Specific gravity	(at 15 °C) [—]	(≒0.84*1)	0.86	JIS K 2249
Reaction	[—]	neutral	neutral	JIS K 2252
Flashing point	[°C]	>60	134	JIS K 2265
Viscosity	[cSt]	<20	6.5	JIS K 2283
Flow point	[°C]	<5	<-42.5	JIS K 2269
Residual carbon	[wt%]	<4	0.01	JIS K 2270
Sulfur	[wt%]	<0.5	0.08	JIS K 2541
Water content	[wt%]	<0.3	<0.1	JIS K 2275
Ash	[wt%]	<0.05	0.01	JIS K 2272
Total generated heat	[kcal/kg]	(≒11 000*2)	10 950	JIS K 2279

*1),*2) Specific gravity and total generated heat are shown as an example on the market.

6. 7. 2. 廃液処理

廃液処理は前段に生物処理，終段には活性炭処理を実施するが，脱塩素処理工程で発生する廃液の量は少ないのでバッチ処理をおこなった。生物処理工程では有機物の分解反応も良好で，今回設計の槽容量で十分対応できることが確認できた。

廃液処理は処理の過程で排水が系外に排出されることから，従来の水質基準を充たすだけでなく，ダイオキシン類やコプラナー PCB，ヒドロキシ PCB 等の水質管理が非常に重要である。このため，廃液処理の保証は 6. 7. 1. と同様に自社保有装置による迅速な品質保証体制で臨む計画である。

む す び

SP プロセス法による PCB 汚染油の脱塩素処理実験を，容量 600 l の反応槽を有す実証試験設備を用いておこなった結果，濃度 10 % までの汚染油中の PCB 濃度を GC-ECD 装置の分析限界である 20 μg/kg 以下に分解できることが明らかになった。

処理後の油は燃料用および電気絶縁油用にも再生

利用可能であることが明らかとなった。

分解で生ずる廃液の生物処理により，廃液中の有機物の 95 % 以上が除去され，最終処理水の水質は排出基準を十分充たすことが明らかになった。

本設備からの周囲環境への PCB 等の拡散放出は認められなかった。

本結果から，SP プロセス法の汚染油中の PCB 分解性能が実証された。また，装置性能としても実操業に十分耐える装置設備であることが確認できた。

〔参考文献〕

- 1) 橋詰博樹：廃棄物学会誌 vol.5, (1994) p.223
- 2) 川井隆夫ほか：PCB 処理技術 (SP プロセス) について，神鋼パンテック技報，vol.41, (1998) p.90
- 3) (財) 産業廃棄物処理事業振興財団：平成 6 年度有害廃棄物の処理に関する調査報告書，(1995) p.75
- 4) 宮田秀明ほか：キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル (PCBs) の数値化法，環境化学，vol.4, (1994) p.819
- 5) 高菅卓三ほか：各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS をもちいたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析法，環境化学，vol.5, (1995) p.647
- 6) (財) 廃棄物研究財団：廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル，平成 9 年 3 月

連絡先

川 井 隆 夫 技術開発本部
(工学博士) 研究開発部
主任研究員
T E L 078 - 992 - 6525
F A X 078 - 992 - 6504
E-mail t.kawai@ pantec. co.jp