

SP プロセス法による高濃度 PCB 汚染油の低温処理

Lower Temperature Treatment of High PCB Contaminated Oil by SP process



(技)第1研究開発部第2研究室
小倉正裕
Masahiro Ogura
井出昇明
Shoaki Ide
川井隆夫
Takao Kawai

高濃度 PCB 汚染油の反応方法を改良することにより、分解処理温度を従来の120~180℃から90℃に下げることができた。本法による分解処理油中の残留 PCB 濃度は、PCB 初期濃度20%において、反応時間60分以内で基準値(0.5 mg/kg 以下)を達成した。処理油、廃水、廃固形分、排ガスおよび作業環境大気中の PCB およびダイオキシン類濃度を調べた結果、いずれも基準値を下回り安全性に問題ないことを確認した。本技術は、従来の高温処理法に比べて、処理油の劣化度が小さく、反応薬剤の使用量や重合体の生成量も低減できるなど多くの利点をもつプロセスである。

The reaction temperature of PCBs in transformer oil was decreased from 120-180℃ to 90℃ by improving the reaction method. PCBs were easily dechlorinated to less than 0.5mg/kg within 60 minutes at a reaction temperature of 90℃ when PCBs concentration was 20weight%. Furthermore, PCBs and dioxins concentration in treated oil, wastewater, solid waste, exhaust gas and work environment atmosphere were less than the standard criteria by means of the scale up examination. This process has advantages such as lower deterioration of dechlorinated oil, decrease of chemical consumption and polymer formation.

Key Words :

PCB 汚染油
化学処理法
金属 Na 分散体

PCBs contaminated oil
Chemical method
Sodium dispersion oil

まえがき

PCB 汚染油の化学処理法の一つである金属 Na 分散体法は、他の処理方法と比べて低温で分解処理が可能であり、環境上問題となるダイオキシン類等の副生成物がほとんど発生しないことから、実用性の高い処理技術として評価されている¹⁾。

当社は SP プロセス法として低濃度および高濃度汚染油処理技術を開発した²⁾。

本法³⁾における処理温度は、低濃度汚染油 (PCB

濃度 1% 以下) では90℃、高濃度 (同 1% 以上) では、1% の場合120~130℃、そして10% の場合170~190℃であった⁴⁾が、PCB 処理油の劣化低減による再利用用途の拡大やより高い安全性確保の観点から、より低温度域で処理できることが望ましい。

著者らは処理条件を検討した結果、処理温度を低減できる可能性を見出し、新たに廃水のリサイクルプロセスを付加したプロセスとし、実証試験を行ったのでその結果を報告する。

1. 試験方法

1.1 試料, 反応薬剤および反応促進剤

(1) PCB 試料

試験に用いた PCB 試料は, KC-300および KC-1000の2種類である。これらの試料を市販の絶縁油で希釈し, 1, 10, 15, 20%に濃度調整したものをを用いた。

(2) 反応薬剤

反応薬剤は金属 Na 微粒子を絶縁油中に分散懸濁させたものを使用した。金属 Na の濃度は40 wt/vol%, 平均粒径は2~3 μmである。

(3) 反応促進剤

反応促進剤は市販の1級 IPA をを使用した。

1.2 試験装置, 反応手順および後処理

(1) 試験装置

試験装置の模式フローを第1図に示す。本装置は PCB 濃度を調製するための被処理液槽, 脱塩素化反応を行うための反応槽, 余剰の Na を処理するための水和槽および油水分離槽からなる。反応槽には2Lセパラブルフラスコおよび20L反応槽を使用し, 攪拌翼にはフルゾーン翼を採用した。

(2) 反応手順

反応槽に反応薬剤22~310gと絶縁油50~100gを混合攪拌して反応薬液を調製した。本液に所定濃度に希釈した PCB 液400~450gと反応促進剤7~85gの混合液(被処理液)を, 反応液の温度制御を行いながら注入攪拌した。反応時間は被処理液の注入完了時を反応開始とした。反応系内は

反応薬液調製後, 反応終了まで N₂ ガスで置換した。

被処理液の注入終了後, 所定時間毎に反応液をサンプリングし, 分析に供した。

(3) 後処理

反応終了後40℃以下に冷却した反応液を中和槽に移送し水と攪拌混合を行い, 過剰の Na を水和した後, CO₂ 中和を行い, 静置して処理油と廃液に分離した。

重合体成分は濾過により分取し生成量を調べた。廃固形分は油水分離後得られた廃液を100℃で蒸発乾固させて得た。

1.3 評価および分析項目

(1) 残留 PCB 濃度

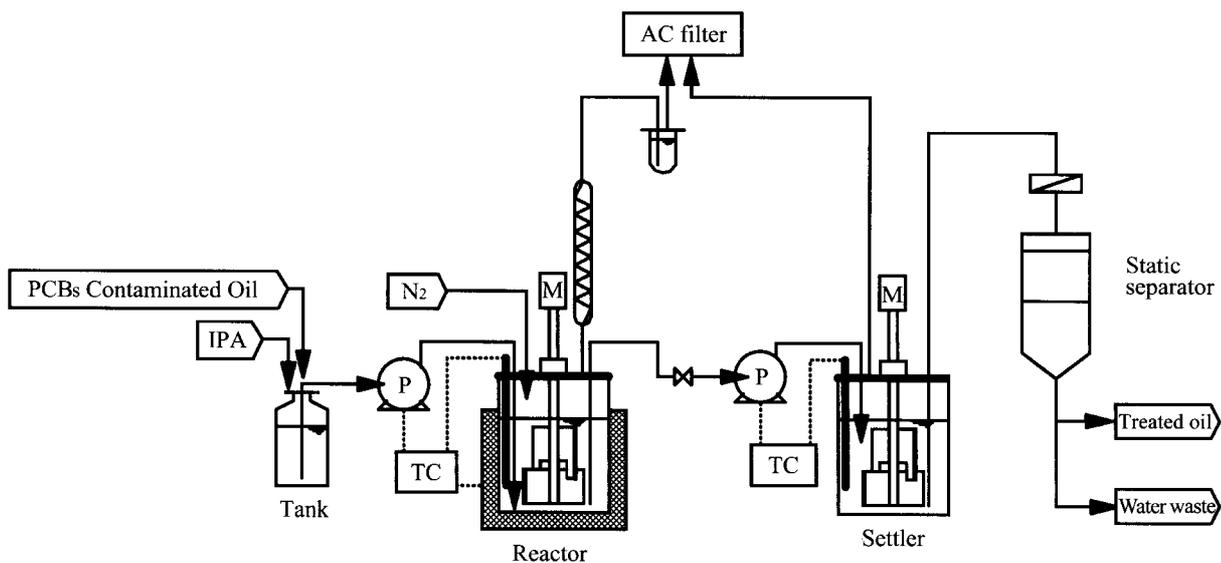
残留 PCB 濃度に及ぼす処理条件の影響を調査した。

残留 PCB 濃度はガスクロマトグラフィ (GC-ECD 法) により定量分析した。分析条件を第1

第1表 GC-ECD分析条件

Table 1 Analytical condition of GC-ECD

Instrument	Hewlett Packard 6890
Column	HP-5 (15 m×0.53 mm, 1.5 μm)
Carrier Gas	He (6 ml/min)
Makeup Gas	N ₂ (60 ml/min)
Purge Gas	He (6 ml/min)
Injection Mode	Splitless
Injector Temp	250 °C
Detector Temp	320 °C



第1図 試験装置の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

表に示す。

(2) 重合体生成量

重合体生成量に及ぼす反応温度の影響を調査した。

(3) 20L 装置による確認試験

20L 装置により分解試験を行い、処理油、廃液、廃固形分、排ガス中の全 PCB 濃度およびダイオキシン類濃度を分析した。

PCB およびダイオキシン類は、それぞれ公定法およびダイオキシン類分析マニュアルに準じて HRGC-HRMS 法により分析した。

2. 試験結果および考察

2.1 PCB 分解に及ぼす反応温度および反応時間の影響

第 2, 3 表に反応温度 90~170 °C における反応液中の残留 PCB 濃度分析結果を示す。KC-1 000, 初期 PCB 濃度 10 % では全ての条件下で残留 PCB 濃度は 0.1 mg/kg 以下になった。

第 2 図に初期 PCB 濃度 10 %, 反応温度 90 °C における残留 PCB 濃度の経時変化を示す。被処理液添加終了後 20 分以内で残留 PCB 濃度は 0.1 mg/kg 以下となった。

2.2 重合体生成量に及ぼす反応温度の影響

第 3 図に反応温度と重合体生成量の関係を示す。反応温度 170 °C の場合、重合体生成量は PCB 量の約 11 wt% であった。反応温度の低下に伴って重合

第 2 表 反応液中の残留 PCB 濃度 (KC-1 000)

Table 2 PCBs concentration in treated oil (KC-1 000)

No.	Initial PCBs [%]	Reaction temp [°C]	PCBs concentration [mg/kg]
1	10	170	<0.1
2	10	150	〃
3	10	130	〃
4	10	110	〃
5	10	90	〃

第 3 表 反応液中の残留 PCB 濃度 (KC-300)

Table 3 PCBs concentration in treated oil (KC-300)

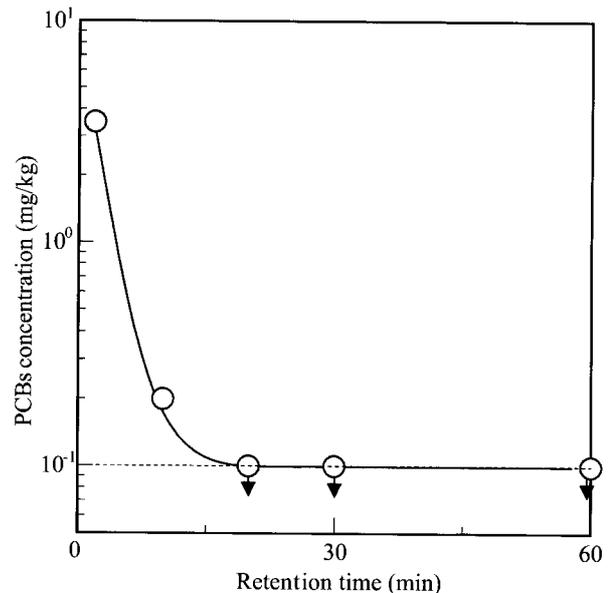
No.	Initial PCBs [%]	Reaction temp [°C]	PCBs concentration [mg/kg]
1	20	90	<0.1
2	15	90	〃
3	10	170	〃
4	10	90	〃
5	1	90	〃

体生成量は減少し、反応温度 90 °C の場合、約 2 ~ 3 wt% であった。本結果より、反応温度を 170 °C から 90 °C に低下させることにより、重合体生成量は 1 / 3 以下に低減できることが分かった。

2.3 20 L 装置による確認試験

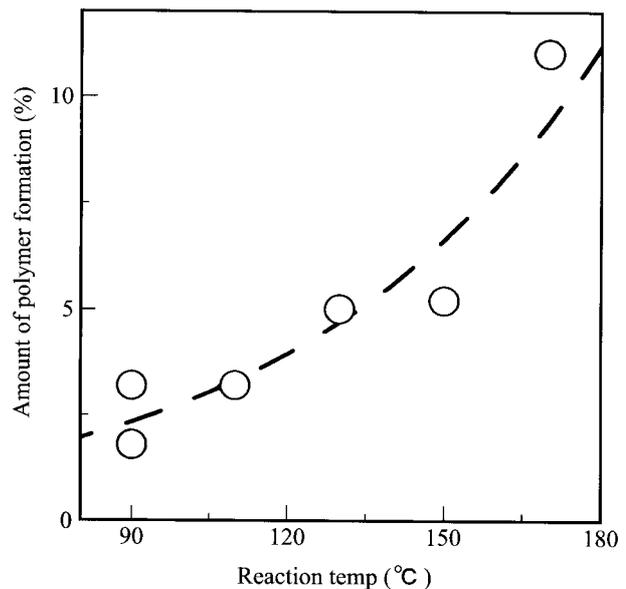
(1) 処理油

初期 PCB 濃度 1 ~ 20 %, 反応温度 90 °C, 反応時間 120 ~ 180 分で残留 PCB 濃度は最大 0.26 mg/kg, 最低 0.008 mg/kg であった。



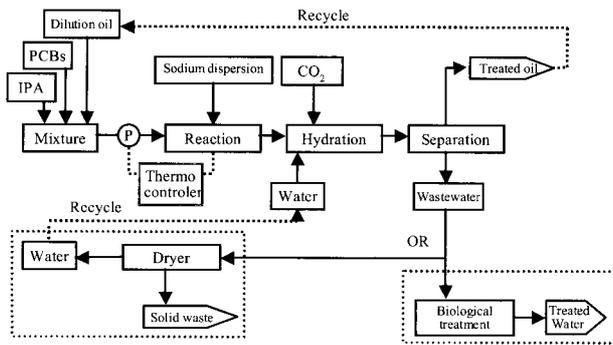
第 2 図 10 % PCB 汚染油処理時の残留 PCB 濃度の経時変化

Fig. 2 The variation of PCBs concentration in treated oil as a function of retention time



第 3 図 重合体生成量と温度の関係

Fig. 3 Relation between amount of polymer formation and reaction temperature



第4図 SPプロセスのフロー
Fig. 4 Flow diagram of SP process

ダイオキシン類は、0.015 ng-TEQ/g 以下であった。

(2) 環境への影響

排ガス中の PCB およびダイオキシン類ともに、排出基準値（それぞれ0.25 mg/m³N（平均0.15 mg/m³N）、0.1 ng-TEQ/m³N）以下であった。

また作業環境大気、一般環境大気ともに、PCB の大気中暫定環境基準値0.5 μg/m³N、ダイオキシン類の環境基準値0.6 pg-TEQ/m³N を下回った。

廃液中の全 PCB は最大0.00022 mg/L、最低0.00028 mg/L であり、全て基準値0.03 mg/L 以下であった。ダイオキシン類は最大6.5 pg-TEQ/L（コプラナー PCBs：6.2 pg-TEQ/L、PCDDs+PCDFs：0.24 pg-TEQ/L）、最低0.32 pg-TEQ/L であり、全て排出基準値10 pg-TEQ/L 未満であった。

廃固形分については、PCB 濃度は汚泥の埋立基準値（3 μg/L—検液）以下、ダイオキシン類は検出下限値（0.013 ng-TEQ/g）以下であった。

2.4 低温法と高温法（従来法）との相違点

第4図に SP プロセスのフローを示す。

従来、反応槽への被処理液の添加を一気に全量投入していたが、今回 PCB 汚染油の送液量を反応温度で制御しながら添加する方法に変更した結果、従

来の高温法に比べて処理油の劣化度が小さく、反応薬剤の使用量や重合体の生成量も低減した。

2.5 廃液のリサイクル

脱塩素化処理の過程で生成する廃液処理システムとして、廃液を蒸発乾固し回収水を余剰 Na の水とに再利用することにより系外への排出を極力減らすシステムを確立した。従来の生物処理に比べ、省スペース化が可能となった。

むすび

高濃度 PCB 汚染油の脱塩素化反応方法改良により、低温処理技術を確立した。本処理法により、重合体などの反応副生成物の低減、処理油の劣化低減による再利用用途の拡大、反応薬剂量や熱原単位の低減が可能となった。

また、20 L 規模反応槽により反応温度90℃での1～20% PCB 処理を行い、処理油、廃液、廃固形分、排ガスのすべてにおいて全 PCB、ダイオキシン類は基準値以下であることを確認した。

本法は2000年12月「高濃度 PCB 絶縁油処理（低温処理）」として「PCB 処理技術資料集増補版」⁶⁾に記載された。

今後本格化していくトランス・コンデンサの高濃度 PCB 処理において、より安全な処理法として活用していく所存である。

[参考文献]

- 1) 川井隆夫：資源処理技術，Vol.47，No.2，(2000)，p.17
- 2) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.1，(1998)，p.34
- 3) 川井隆夫ほか：粉体工学会誌，Vol.37，No.6，(2000)，p.24
- 4) 財産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術ガイドブック，1999年8月
- 5) 日本環境化学会：第10回環境化学討論会講演要旨集，2001年5月
- 6) 財産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術資料集増補版，2000年12月

連絡先

小倉正裕 技術開発本部
第1研究開発部
第2研究室
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail m.ogura@pantec.co.jp