

リン化合物含有 PCB 油の前処理検討調査の中間結果について

当事業所の処理エリア内に保管されている「リン化合物含有 PCB 油」を水熱分解処理するために、リン成分除去の前処理プロセス確立に向けた調査・研究を行っている。これまでに判明した調査結果の概要を報告する。

1. リン化合物含有 PCB 油の成分（平成 27 年 3 月報告値）

項 目	割 合	備 考
PCB	39 %	
水分	0.07 %	
リン酸エステル類	16 %	リン酸トリフェニル 2.7 % リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル 2.8 % リン酸クレシルジフェニル 10 % TRI-P-リン酸クレシル 0.5 %
全リン	1.6 %	
ポリ塩化ターフェニル	34 %	
トリフェニルホスフィンアミド (TPA)	検出されず	

※ 貯蔵タンク内の 5 層からサンプルを採取・分析し、その値の平均値を示した。

2. 調査の流れ

今回の調査は、下表に掲げたように 4 項目に分け実施してきた。その 1 調査からその 3 調査は一連の調査として継続実施してきたが、その 4 調査についてはその 1 調査～その 3 調査とは切り離して実施した。

調査項目	目 的 ・ 内 容
その 1 非汚染のモデル化合物でのリン除去調査	油中のリン酸エステルを NaOH による加水分解で水相に抽出する基本条件を確立する。
その 2 PCB を添加したモデル化合物でのリン除去調査	その 1 調査での基本条件に基づき、さらに PCB の影響を考慮した基本条件を確立する。
その 3 実際のリン化合物含有 PCB 油でのリン除去調査	さらに実液中のリン成分除去の前処理プロセスを確立する。
その 4 リン化合物生成による閉塞可能性調査	PCB 油中のリン化合物濃度を前処理により低減した場合に、混合器を閉塞せず、反応器に安定して供給可能となる油相中のリン濃度を明らかにする。

3. その 1 調査の結果：非汚染のモデル化合物でのリン除去調査

非汚染のモデル化合物を対象に、油中のリン酸エステルを NaOH による加水分解で水相に抽出する基本条件を確立するために実施した。試験に使用した加水分解試験装置を写真-1 に示す(その 2、その 3 調査も同装置を使用。)。調査の結果は以下のとおりである。

(図-1 参照)



写真-1 加水分解試験装置の外観

項目	調査結果
(1) リン抽出の可否	リン酸エステルがリン酸トリクレジル(TCP)、リン酸クレジルジフェニル(CDP)、リン酸トリフェニル(TPP)のいずれでもリン抽出は可能であるが、トリフェニルホスフィンイミド(TPPI)はエタノール(極性溶媒)に溶解するものの加水分解しなかった。
(2) リン濃度	リン濃度 1~2%において、リン抽出は可能である。
(3) NaOH 濃度	NaOH 濃度の影響は大きく、濃度 11~20%でほぼ 100%となった。
(4) NaOH 水溶液添加量	油に対して 0.2~1.0 倍で安定して抽出できた。
(5) 反応温度	70~100℃において 95%以上抽出できた。
(6) 溶媒	炭化水素系溶剤(NS-200)、絶縁油いずれも抽出が可能であった。
(7) リン回収率	ほぼ 100%であった。
(8) 最適な条件	最適な結果を示したのは、Run6(溶媒:NS200)と Run18(溶媒:絶縁油)であった。 [加水分解条件] リン濃度：約 1% NaOH 濃度：約 20% NaOH 水添加量：1 倍(/油) NaOH 当量比：5.2 反応温度：100℃ 攪拌方法：ホモジナイザー 反応時間：180 分
(9) 課題	加水分解後の水相中のリン成分を CaCl ₂ により除去したところ、排水基準に対してリン濃度は満足したが、フェノール類含有量は満足しなかった。

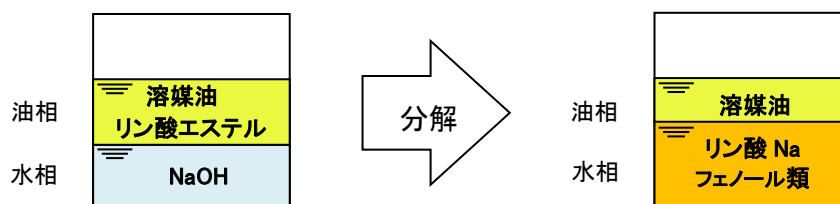
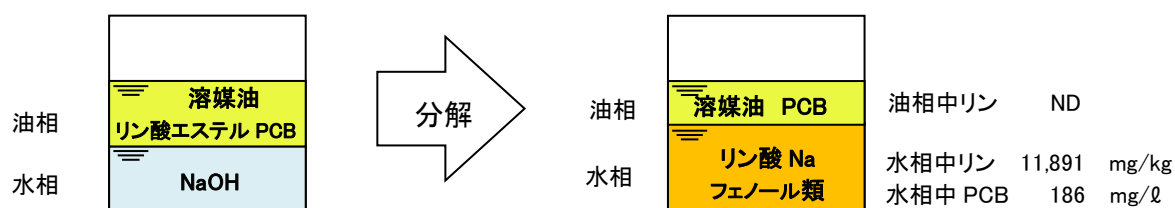


図-1 加水分解によるリン除去

4. その2 調査の結果：PCBを添加したモデル化合物でのリン除去調査

PCBを添加したモデル化合物を用いて試験を実施し、PCBの影響を考慮した上での基本条件を確立するために実施した。その結果は以下のとおりである。

項目	調査結果
(1)加水分解によるリン抽出結果 (図-2 参照)	その1調査での最適条件下でのアルカリ加水分解で、油相中のリン濃度は定量下限値(10mg/kg)未満、同抽出率は99%以上となった。
(2)抽出によるPCB除去 (図-3 参照)	加水分解後の反応液は油水二相に分離し、水相中のPCB濃度は186mg/lとなった。この水相中のPCBを炭化水素系溶剤(NS-100)にて抽出した結果、0.08mg/lまで下がった。(廃アルカリとして処分可能な基準値：0.03 mg/l) [抽出条件] NS-100を同量添加、攪拌30分/回、10回繰り返し実施
(3)薬剤によるリン除去 (図-4 参照)	PCB抽出後の水相中リン濃度が8,040 mg/lとなったため、CaCl ₂ を用いてリン除去を行った結果、リン濃度は0.1 mg/lとなった。(下水排除基準:16mg/l) なお、PCB濃度は0.006 mg/l(下水排除基準:0.003mg/l)、フェノール類濃度は4 mg/l(下水排除基準:5mg/l)であった。 また、析出物中のPCB濃度は定量下限値(0.0005mg/l)未満であった。(汚泥として処分可能な基準値：0.003 mg/l) [除去条件] pH10、CaCl ₂ 濃度44%、CaCl ₂ 添加量2倍(/水)、Ca当量比14倍、常温にて30分攪拌
(4)加水分解処理後の排水処理方法	① 排水をそのまま(もしくはpH処理して)低濃度廃棄物として無害化処理する。 ② 溶剤によりPCB抽出し、廃アルカリとして産業廃棄物処理する。 ③ PCB抽出した後、塩化カルシウムによりリン除去し、析出物を産業廃棄物処理する。



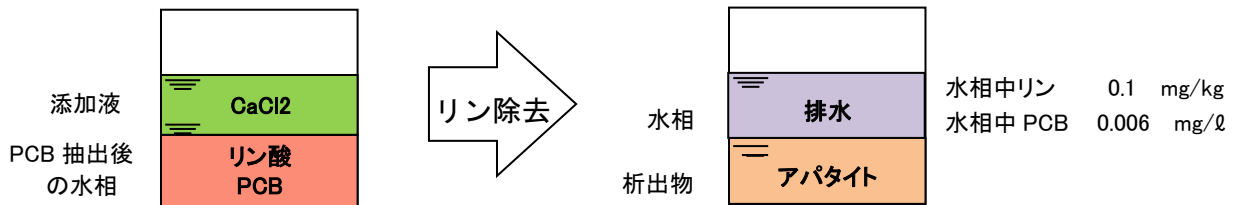
油相にNaOHを加え、油相中に含まれるリンを水相側に抽出する。

図-2 加水分解によるリン抽出



水相に溶剤を加え、水相中に含まれるPCBを除去する。

図-3 抽出によるPCB除去



水相に薬剤を加え、水相中に含まれるリンを除去する。

図-4 薬剤によるリン除去

5. その3 調査の結果: 実際のリン化合物含有 PCB 油でのリン除去調査

保管されているリン含有 PCB 油を用いて試験を実施し、処理の基本条件を確立するために実施した。その結果は以下のとおりである。

調 査 結 果	
(1) 加水分解によるリン抽出結果 (図-5、写真-2 写真-3 参照)	その 1 調査での最適条件下でのアルカリ加水分解で、油相中のリン濃度は 81~92 mg/kg に低減した。(除去率: 99.2%) [加水分解条件] リン濃度: 1.1% NaOH 濃度: 25% NaOH 水添加量: 1 倍(/油) NaOH 当量比: 6 反応温度: 90℃ 攪拌方法: タービン翼 反応時間: 180 分
(2) 純水洗浄によるリン濃度の低減	処理油相中に残留した微量のリンは、油の 10 倍重量の純水により 5~15 回洗浄した結果、濃度は 21~32 mg/kg に低減した。 [洗浄条件] 油相 100g と純水 1,000g を 1 分間振とうし、静置分離し、油相を回収。それを 5~10 回繰り返し実施
(3) 反応温度 (写真-4 参照)	反応温度を 80~70℃に変化すると、温度低下に伴って水相へのリン抽出速度は低下するが、油相中リン濃度は 99~110 mg/kg と、90℃試験時と同程度となる。70℃での試験時には三相に分離し中間相中のリン化合物と PCB の混在が懸念される。

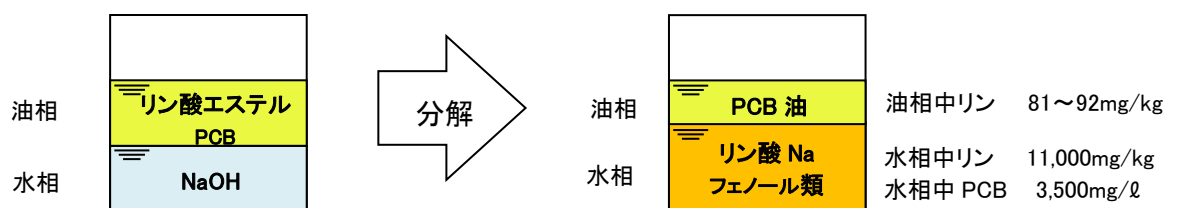


図-5 加水分解によるリン除去



写真-2 加水分解前反応液



写真-3 加水分解後反応液

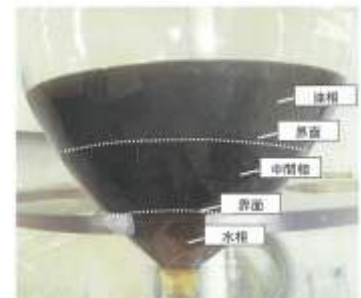


写真-4 70℃での加水分解後反応液

6. その4 調査の結果:リン化合物生成による閉塞可能性調査

リン含有 PCB 油の処理により水熱反応設備で弊害(閉塞)が発生すると考えられるのは、温水廃液等と混合の行われる混合器以降であるが、過去にアパタイトの生成が起きた混合器出口からオリフィスまでの間は、高温でかつ NaOH が供給されアパタイトが析出しやすい pH 域となっていることから、閉塞が懸念される箇所である。反応器本体については、pH は中性域でかつ液の流動は小さく、析出をしたとしても沈降するものと考えられる。

調査では、析出の可能性のある箇所について、水熱反応器本体に加えて熱交換器やそれ以降の部分も含んだものとし、流通時間を設定した。

PCB 油中のリン化合物濃度を前処理により低減した場合に、混合器を閉塞せず反応器に安定して供給可能となる油相中のリン濃度を明らかにするため、静岡大学にて製作した混合器の模擬装置(反応管)を用いて析出物の実験を行った。混合器の概要を図-6に、また試験装置の構成を図-7に示す。実験の結果は以下のとおりである。

なお、リン化合物の析出のメカニズムは、油相中のリン酸エステルが NaOH 水によって加水分解され、リン酸となって水相に移動し、析出のきっかけになると想定した。

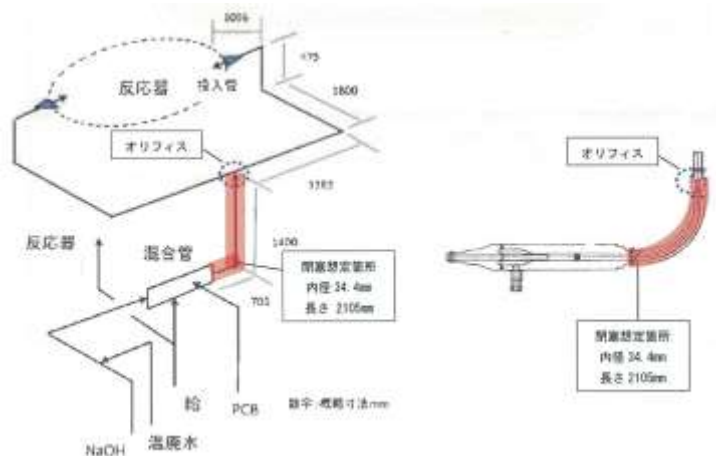


図-6 混合器の概要図

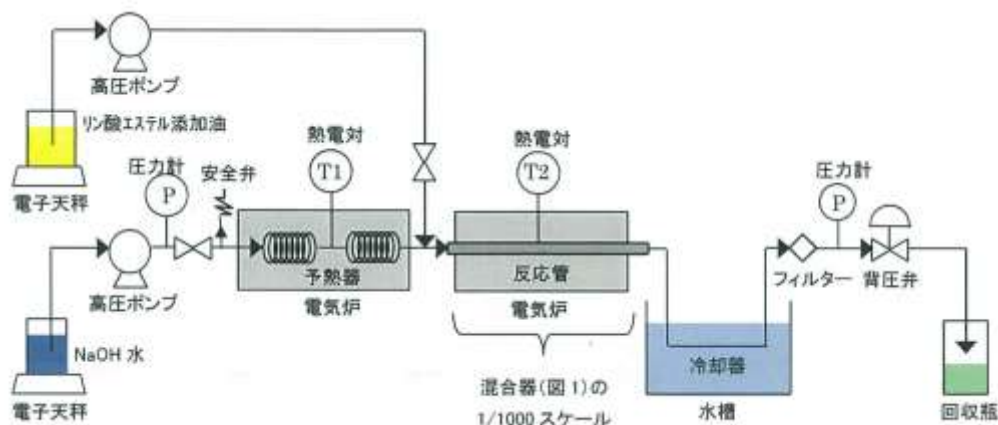


図-7 試験装置の構成

項目	調査結果
(1) 実機運転に準じた反応条件下での調査	<p>流通時の圧力変動はなく、反応後の反応管内に析出物の生成は見られなかった。水相へのリンの移動は1~2%に留まった。</p> <p>[反応条件] 油相中リン酸エステル(TCP)濃度 : 1%、 油相中リン濃度 : 840mg/kg NaOH濃度 : 2.6% NaOH水添加量 : 10倍(/油) 圧力 : 26.5MPa、 滞留時間 : 8秒、 温度 : 365℃</p>
(2) 実機よりも負荷の高い反応条件下での調査(過負荷試験)	<p>① 滞留時間、温度を増 流通時の圧力変動はなく、反応後の反応管内に析出物の生成は見られなかった。</p> <p>[反応条件] 滞留時間 : 16秒 or 温度 : 400℃ 他の条件は上記(1)と同じ</p> <p>② リン酸エステル(CDP)濃度、NaOH濃度を増 流通時の圧力変動はなく、反応後の反応管内に析出物の生成は見られなかった。水相へのリンの移動は5~11%に上昇した。</p> <p>[反応条件] 油相中リン酸エステル(CDP)濃度 : 1~2%、 NaOH濃度 : 2.6~4.0% 他の条件は上記(1)と同じ</p>
(3) 実機よりもリン酸エステル濃度、滞留時間を高めた条件下での調査(加速試験)	<p>予めリン酸エステル(TCP)を加水分解し、その油相と水相を用いて、滞留時間を実機条件の倍に設定して行った。その結果、リンの回収率は84~86%となり、また反応管内に析出物が生じた。その成分は、Fe、Cr、Ni、Moで、組成比よりSUS反応管由来と推察される。</p> <p>[反応条件] 油相中リン濃度 : ND、 水相中リン濃度 : 2400mg/l、 NaOH濃度 : 4.0%、 NaOH水添加量 : 10倍(/油) 圧力 : 26.5MPa、 滞留時間 : 16秒、 温度 : 365℃</p>
(4) 追加試験 リンの析出度合いを再度検証するための調査	<p>上記の(3)試験ではリンの物質収支が十分に確認できなかったため、追加試験による検証を行った。</p> <p>模擬リン含有水溶液(リン濃度:1,750mg/l)を循環させ、実機よりも長い滞留時間下での析出状況を調査した。</p> <p>反応管下流に設置したフィルターに析出物が生成した。水溶液のリン回収率は96.9%、配管及びフィルターに残留したリンの割合は0.0040%であった。未回収の3.1%は操作誤差又は分析誤差の可能性が考えられる。</p> <p>[反応条件] 水溶液中リン濃度 : 1,750mg/l、 NaOH濃度 : 2.6% 圧力 : 26.5MPa、 滞留時間 : 16秒 温度 : 365℃ 通水時間 : 25.6時間</p>
(5) 調査のまとめ 受入可能な油相中リン濃度の試算	<p>混合器出口のオリフィスに至る配管内側にリン酸ナトリウムが結晶成長すると仮定し、混合器出口配管の内側にリン化合物が析出・成長して管内圧力が10%上昇するまでの期間を試算した。</p> <p>[試算の前提条件] ・油相から水相へのリン移動率 : 2% (実機条件) ・水相中リンの配管付着率 : 0.0040% ~ 3.1%</p> <p>[試算結果] ① リン濃度 : 100ppm (加水分解処理によりリンを除去して注入) リン移動率 : 2%、配管付着率 : 0.0040% → 915年 リン移動率 : 2%、配管付着率 : 3.1% → 1.2年 ② リン濃度 : 2% (加水分解処理をせず、汚染油のまま注入) リン移動率 : 2%、配管付着率 : 0.0040% → 4.6年 リン移動率 : 2%、配管付着率 : 3.1% → 2.2日</p>

7. 今後の方針

調査の結果、加水分解により「リン化合物含有 PCB 油」からリン成分を大幅に除去可能なことが判明した。一方、水熱反応器に供給する際の配管部の閉塞可能性については、幅を持った値となったが、1年程度のメンテナンスで対応できる可能性が示された。

以下に今後の対応を示す。

(1) リン成分の事前除去について

今後の「リン化合物含有 PCB 油」処理に向けては、次の二つの選択肢がある。それぞれの方式の特徴をまとめ、下表に示す。

ケース 特徴	① リン成分を除去し水熱分解処理する方式	② 原液のまま水熱分解処理する方式
設備の対応	加水分解のための設備を増設する必要がある。 油相中の残留リン分についての排水処理は不要と考えられる。 なお、リンを含むアルカリ廃液については、pH調整した上での無害化処理が可能と思われる。	受入設備等は最少設備の設置で済むが、処理排液からリンを除去するために排水処理設備の追加設置が必要となる。
処理の開始時期	段階的整備が妥当と考えられ、本格処理の開始時期は H29 年度となる。	H28 年度中の処理開始が可能である。
投資コスト	大	小
リンによる水熱分解設備への影響	問題はほぼ解消される。	閉塞可能性があり、配管の定期的な整備が必要となる可能性がある。また、水熱反応器への影響も考慮する必要がある。
採用の可否	○	×

その 4 調査で設備閉塞の可能性については、通常の実機運転条件下では配管付着率を安全サイドで考えると、汚染油をそのまま注入した場合には問題を生じる可能性がある(2.2日)。このため、加水分解処理を導入しリン成分の事前除去を行う必要があると考える。

(2) 加水分解後の油相の洗浄について

その 3 調査の加水分解後の油相中に残留したリンを除去するための洗浄については、処理の効果は限定的であり、導入の必要性はないと判断する。ただし、油相中のリン濃度の低減について、引き続き、攪拌による水洗、アルカリによる水洗等の有効な方策を検討する。

(3) 加水分解後のアルカリ廃液処理について

加水分解後のアルカリ廃液の PCB 含有量は 5,000mg/kg 以下であり(その 2,3 調査)、pH調整した上での無害化処理認定施設での処理が可能である。

現在、上記(2)の検討に加え、Ca 等の混入した場合の試験を継続中であり、結果が判明した後にその結果と合わせ、全体の前処理システムの詳細について報告したい。