

リン含有 PCB 油前処理実証設備による実証試験の状況

東京 PCB 処理事業所では、リン化合物含有 PCB 油を処理するため、現在、所内に実証設備を設置し、実機設備内容の確定に向けて実証試験を進めている。今回は、この実証試験の途中経過を報告するものである。

1. これまでの経緯

1) 前処理方式及び処理の目標

リン化合物含有 PCB 油は、苛性ソーダ水溶液を加えて加熱攪拌及び静置分離を行うことで、油に含まれるリン成分を水溶液側に抽出することができる。これまで実験室での試験・調査では、この加水分解法により油中からリン化合物の除去を図った。

なお、処理においては、処理後の油相中リン濃度を 100mg/kg 以下にして水熱分解処理すること、また廃アルカリ液は PCB 濃度を 5000mg/kg 以下にして無害化処理施設へ搬出し処理することを目標に挙げた。

2) 実験室での試験結果

現物のリン化合物含有 PCB 油を使用して行った試験では、以下の結果が得られた。

- (1) 加水分解でのリン抽出率は、油相中のリン濃度は 81~92mg/kg となり、100mg/kg 以下の目標を達成した。
- (2) 水相中の PCB 濃度は 2800mg/kg となり、低濃度 PCB 廃棄物(5000mg/kg 以下)として無害化処理が可能であることを確認した。
- (3) 加水分解後の油相中のリン、水相中の PCB 濃度の低減が万一必要な場合の処理方法を明らかにした。

油相中リン除去 : NaOH 水溶液による洗浄

水相中 PCB 除去 : 抽出剤による洗浄

2. 実証試験の内容

1) 試験の趣旨

実証試験は、実験室規模からのスケールアップの影響を調査すると共に、より効果的かつ保管タンク内の液質変動に対応できる処理条件を調査し、実機設備設置に向けた設計データを取得することを目的に行った。

この実証試験は、これまでの実験室での調査結果に基づき、当事業所内の一階、廃液タンク室及びその周辺に実験装置を設置し、試験は平成 29 年 12 月 21 日より開始した。

2) 実験での使用油

実証試験で使用するリン化合物含有 PCB 油を保管事業者から譲り受け、先行調査を行った。現地保管タンクからのサンプリング状況図を図-1 に、油の性状分析結果と油の外観を表-1、図-2 に示す。

なお、実証試験では、タンク高さ別に対象油の試験を行うこととし、図-1 に示す高位置(H)、中位置(M)、低位置(L)の三位置から試験油を採取した。試験は、リン濃度

が一番高かった低位置油(L油)を基本に置き行った。

なお、低位置油(L油)については、リン濃度が高いほか、無機質として鉄、銅、鉛、亜鉛を多く含んでおり、またスラッジ分を多く含むため粘度が高く、高位置油(H油)、中位置油(M油)とは物性がかなり異なっている。

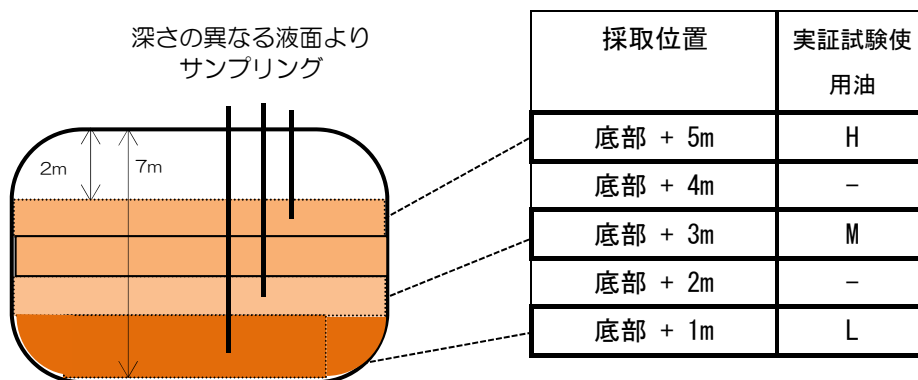


図-1 現地保管タンクの概略図

表-1 リン含有 PCB 油の性状

分析項目	単位	2017年 実証試験			2015年
		油H	油M	油L	MIX
PCB	wt%	22	25	30	39
密度 (15℃)	g/ml	1.06	1.06	1.16	1.115
リン濃度	wt%	1.0	1.0	1.9	1.6
リン酸エステル類	wt%	5.9	6.7	13	16
・Tri-n-リン酸クレシル	wt%	2.2	2.5	4.7	0.5
・リン酸トリフェニル	wt%	0.7	0.8	1.5	2.7
・リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル	wt%	0.2	0.2	0.3	2.8
・リン酸クレシルジフェニル	wt%	2.8	3.2	6.2	10
Cu	mg/kg	< 9	< 9	72	5
Fe	mg/kg	< 30	< 30	490	3
Pb	mg/kg	< 0.3	< 0.3	32	-
Zn	mg/kg	< 15	< 15	41	2



油 H 液面



油 L 液面



油 L メッシュの閉塞

図-2 処理前 PCB 油

3) 試験の手順

今回の実証試験では、対象油のリン濃度が当初の想定より高くスラッジも多いことから、これまでの実験室の結果とはやや異なる試験結果となった。このため、試験結果の解析等、新たな検討を行う必要が生じた。

今回、実施してきた試験の内容・結果を時系列的に順を追って記述することとする。

3. 実証試験 1

1) 目的

PCB 油の最適処理条件を見出すことを目的に行った。(Run 1~8)

2) 試験の内容

性状として最も処理難易度の高い油(L 油)における最適処理条件の解明を柱に、それ以外の油(M、H 油)の処理性の確認を行った。

(1) 低位置油(L 油)、最適処理条件の検討(Run 1~5)

実験室での調査で得られた最適処理条件を基本として Run 1 を設定し、さらに NaOH 当量比(Run 2、3、5)・攪拌条件(Run 2、4、5)等の条件を変化させて行った。

(2) 追加処理の処理性検討(Run6)

一段処理が目標達成できなかった場合の対応として想定していた二段処理の処理性を確認するため、Run 6 の調査を行った。具体的には Run1 の処理済油を使用して NaOH 水溶液(25%濃度)による洗浄の試験を行った。

(3) 1%濃度 PCB 油の処理性検討(Run7、8)

リン濃度が実験室調査とほぼ同じ値であるタンク中位置(Run7)及び高位置(Run8)の PCB 油(M、H 油)を対象として、試験を行った。

表-2 実証試験 1 の条件及び結果

			実証試験							
			処理前リン濃度 約2%						リン 約1%	
			Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8
処理前 PCB油	種類	-	油L1	油L1	油L1	油L1+L2	油L2	Run 1 油+界面	油M	油H
	固形物除去	kg	60	70	70	70	70	70	70	70
	リン濃度	mg/kg	20000	19000	18000	18000	24000	93+アルカリ	10000	10000
	重量	kg	50	38	41	45	41	55	63	63
NaOH 水溶液	濃度	wt%	25	25	25	25	25	25	25	25
	重量	kg	83	93	89	84	89	55	58	58
	重量比	倍/油	1.7	2.4	2.2	1.9	2.2	1.0	0.9	0.9
	設定 当量比	倍	6	8	7	6	7	-	6	6
	実際 当量比	倍	5.4	8.3	7.8	6.7	5.8	6.94	5.9	5.9
処理 条件	反応温度	℃	90	90	90	90	90	90	90	90
	攪拌翼	-	フルゾーン	フルゾーン	フルゾーン	フルゾーン	フルゾーン	フルゾーン	フルゾーン	フルゾーン
	回転速度	rpm	117	160	117	160	160	117	117	117
	反応時間	hr	3	6	5	5	5	3	3	3
	静置温度	℃	90	80	90	90	90	90	90	90
処理済油 リン濃度	静置分離後	mg/kg	160	180	170	170	210	210 ^{*3}	77 ^{*5}	79
	希釈前換算 ^{*2}	mg/kg	-	-	-	-	-	-	-	-

*2:リン濃度×希釈倍率、*3:反応時間 180 分後、 *5:Run2~5 の処理済油と混合したため参考値

3) 実証試験 1 の結果

実証試験 1 の結果を表-2 に示す。

(1) 低位置油(L 油)、最適処理条件の検討(Run 1~5)

いずれのケースでも加水分解に伴う油中リン濃度及び NaOH 水溶液中のリン濃度は、90℃到達から 60 分程度でほぼ平衡状態に達しており、加水分解反応自体は有効に作用していることが確認できた。静置分離後の油中リン濃度は、目標と挙げた油中リン濃度 100 mg/kg より高い 160~210 mg/kg となったが、反応は安定した結果であった。

一方、水中の PCB 濃度については、1,700~4,100 mg/kg と目標値以下を達成した。

(2) 1%濃度油の処理性検討 (Run 7、8)

1%濃度である高位置油(H油)・中位置油(M油)については、静置分離後の油中リン濃度はRun 7では77mg/kg、Run 8では79 mg/kgとなり、目標とする100 mg/kg以下となった。

また水中のPCB濃度についても、Run 7では2,600mg/kg、Run 8では230mg/kgとなり、目標値5,000 mg/kg以下を達成した。図-3にRun 7のリンの挙動を示す。

Run 7		
反応時間	リン濃度 ^{※1}	
	油	アルカリ
min	mg/kg	mg/kg
反応前	10000	-
昇温50℃	7900	< 50
昇温70℃	4000	70
0	370	1100
10	260	1500
30	180	3800
60	160	9500
120	170	9600
180	160	10000

※1 反応中のPCB油を採取し、混入しているアルカリ水滴(またはアルカリ水中の油滴)を簡易的に分離した後の分析値のため参考地

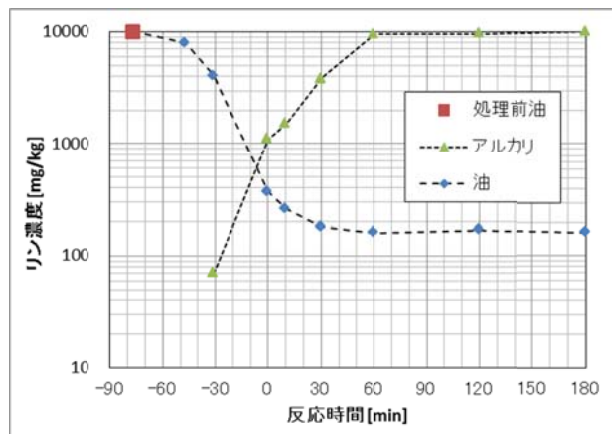


図-3 加水分解の反応速度 (Run7)

(3) 追加処理の処理性検討 (Run 6)

二段処理の結果についても、目標とした100 mg/kg以下を達成できなかった。

4) 実証試験1での課題

リン濃度1%である高位置油(H油)・中位置油(M油)の処理においては、処理目標値を達成した。

一方で、Run 1~5の試験により低位置油(L油)について、加水分解自体は有効に行われたものの、油中リン濃度は目標とする100 mg/kg以下とならなかった。

これは、低位置油(リン2%濃度油)がこれまで実験室で行ってきたリン1%濃度油とは物性が異なり、処理条件の再検討が必要なることを示している。

このため、低位置油については、実証試験に使用する油量に限りがあることから、目標の阻害要因を明らかにするために、実証試験を一旦中断して実証試験の1/100の規模による実験室試験(ラボ試験)を追加で行うこととした。

4. ラボ試験

ラボ試験は、油Lの実験室試験結果との相違について、実証試験1の結果から想定される原因の究明及び、対応策の究明を目的に実施した。

1) ラボ試験の内容

ラボ試験では、まず油Lの実証試験条件と同様の条件でラボ試験を行い、その結果に基づき、油Lでの処理の問題点の究明を行った。

次に、解明された問題点から、それを打開する方法の究明を進めることとした。

2) ラボ試験での解明事項

(1) 油Lの処理済油を静置分離した結果、油及びアルカリに懸濁物が存在し、また、界面及び底部に浮遊物・沈殿物が存在することが判明した。

- (2) 界面に存在する懸濁物を元素分析した結果、リンを含んでいることを確認した。
- (3) 静置分離温度は、これまでの試験で90℃が適しているとされたが、油Lに対しては90℃で静置分離を行っても、処理済油の懸濁物を取り除くことが困難であることが判明した。
- (4) 油Lに絶縁油を添加して密度を約1.0g/ml（リン濃度約1%）に調整することにより、絶縁油添加により速やかに懸濁物が沈殿することを確認した。（図-4参照）
また、その結果、処理後のリン濃度は十分に低く絶縁油添加前換算すると目標の100mg/kg以下を達成することを確認した。

油Lの密度1.16 g/mlに対して、アルカリの密度1.27g/mlと密度差が小さいため、絶縁油を添加して密度差を設けることにより油相内のリンの分離性が向上することを確認した。



図-4 絶縁油添加による懸濁物の沈殿効果

5. 実証試験 2

1) 目的

ラボ試験において見出した低位置油(L 油:リン濃度 2%)についての処理の可能性を、実証試験 (Run 9)として実施し確認することとした。

2) 試験の内容

Run 9として、油Lを絶縁油(D-8)により密度調整し、加水分解の処理を行った。実施条件と結果を表-3に示す。

3) 試験の結果

加水分解後の油中リン濃度は、50mg/kg未満(参考値38mg/kg)となり目標値を達成、絶縁油を加える前の添加前換算値においても91 mg/kgとなり目標値を達成していた。

以上のことから、油Lについては絶縁油を添加し密度を調整した上で処理することが有効であると結論した。

表-3 実証試験 (Run 9)の実施条件と結果

処理前 PCB油	種類	-	油L2
	固形物除去	メッシュ	70
	リン濃度	mg/kg	16000
	重量	kg	25
NaOH 水溶液	濃度	wt%	25
	重量	kg	56
	重量比	倍/油	2.2
	設定 当量比	倍	6
	実際 当量比	倍	9.0
絶縁油	重量	kg	35.0
	希釈倍率	倍	2.4
処理 条件	反応温度	℃	90
	攪拌翼	-	フルゾーン
	回転速度	rpm	117
	反応時間	hr	3
	静置温度	℃	90
処理済油	リン濃度(静置後)	mg/kg	38※1
	希釈前換算※2	mg/kg	91.20
廃アルカリ	PCB濃度	mg/kg	570

※1 定量下限 50mg/kg 未満のため参考値

6. 今後の方針

今回の実証試験では、タンク高さの高位置（H）、中位置（M）、低位置（L）の三位置の油に対して、加水分解反応と静置分離により、処理済油中のリン濃度が目標を達成し、アルカリ液中のPCB濃度も目標を達成することを確認した。

今後は、設備設計に反映すべく確認事項が残っているため、引き続きラボ試験及び実証試験を継続して実施し、以下の課題を解明の上、実機設備整備に向けて全力で取り組んでいくこととする。

- (1) 油Lについては、絶縁油を添加し密度を調整することが有効であると確認された。今後も試験を継続し、その条件を確立する。
- (2) ラボ試験及び実証設備での試験を行うことで、設備化に際してのスケールアップの影響を確認する予定である。

ラボ試験：0.4L

実証試験：40L（ラボに対して100倍）

実機設備：2000L（実証試験に対して50倍）

- (3) 静置分離後に行う処理済油排出とアルカリ液排出（無害化処理認定施設への払出）の方法を確立するため、ラボ試験で試験を行い、その結果を実機設備の設計に反映する。
- (4) 実機設備への反映

低位置油（リン2%濃度油）については、実証試験結果では静置分離後の油中リン濃度が160～210mg/kg以下となり、目標としている100mg/kgを超過した。このため、今後上記(2)の試験を行い、その結果を整備予定の実機設備へ反映することとする。

なお、目標とする静置分離後の油中リン濃度は、過去に報告したとおり、PCBを供給する配管への付着可能性から100mg/kgと試算してきたが、実際の水熱設備の運転・停止状況で試算すると油中リン濃度（延べ平均）は130mg/kg程度となる。また、処理毎の濃度については、300mg/kg程度となる場合においても、実運転での圧力上昇を監視することで、運用可能と考える。

なお、実機設備へは、絶縁油添加設備を備えるものの、添加量は最小限にした運用を図るよう設計に反映する。

7. 事業スケジュール

今後、引き続いてラボ試験及び、追加の実証試験を行う必要が生じたことから、事業整備スケジュールも変更となる見込みである。詳細の内容は現在検討中であるが、概略スケジュールは、表-4のようになるものと考えている。

表-4 リン化合物含有PCB油処理概略スケジュール（変更）

項目	年 度					
	28	29	30	31	32	33
基本計画・実証設備基本設計	■					
実証設備 実施設計・整備 ・実証運転		■				
実機設備 設計・整備 (試運転を含む)			■			
設備運転開始 (本格処理)				■		