

ポリ塩素化ナフタレン（PCN）入りトランス油の処理について

ポリ塩化ナフタレン（PCN）を含むトランス油を使用した整流器は三菱電機製のものだけであり、その油は「SK2」と呼ばれています。大阪PCB処理事業所で登録されているSK2が使用されている整流器のうちの2台分と、同時にトランス2台から抜油した油（合計25,844Kg、ドラム缶99本分）が、平成27年11月に事業所に搬入されました。

一方、平成27年5月、ジュネーブ（スイス）において、ストックホルム条約（POPs条約）の第7回締約国会議が開催され、新たにポリ塩化ナフタレン（塩素数2～8を含む。以下、POP-PCNという。）が条約の附属書A（廃絶）及びC（非意図的放出の削減）に追加される事が決定しました。今回搬入された油には塩素数2のDiCNSを主成分とするPOP-PCNが含まれており、大阪PCB処理事業所においてPOP-PCN含有のトランス油を処理するに当たり、施設で問題なく処理できる事を確認すべく、環境省、有識者の方々からのご指導を受け、本年3月に処理性能評価試験を実施しました。その結果、十分な分解性能と評価され、問題なく処理できることが確認できました。

【処理性能評価試験】

1. 目的

PCNを含有するPCB油の処理を通常操業しているのと同じ条件で行いながら、各所の液、ガスのサンプリング、分析、流量測定を行い、脱塩素化反応でのPCN分解性能、蒸留系での挙動、抜油時の作業環境濃度、排気ガス系への影響等を調査し処理性能を評価することを目的としました。

2. 試験実施体制

試験統括・・・JESCO大阪

処理施設の運転、液サンプリング、バルブ操作・・・エコリエイト大阪（運転委託会社）

ガスサンプリング、ガス流量測定、液・ガスの分析・・・(株)島津テクノリサーチ
試験結果の評価・・・環境省

3. 処理フローとサンプリング箇所・分析項目

TCB/PCB蒸留系（西棟）と脱塩素化反応・生成物回収系（東棟）のフローを図-1、図-2に示します。大阪PCB処理事業所では、搬入されたPCB油は西棟にあるTCB/PCB蒸留系でTCBとPCBに蒸留分離し、TCBは外部処理され、PCBは東棟に移送されてパラジウム・カーボン触媒を使った脱塩素化反応により無害化処理をしています。

西棟では、抜油作業を行う小型抜油室の作業環境測定のほか、処理プロセスに従ってKC1000相当貯槽、トランス油受け槽、TCB分離塔還流槽、第1蒸留塔還流槽、TCB分析待槽、KC500貯槽で液体試料を採取し、大気への放出を行うTCB分離装置排ガス処理設備における活性炭吸着設備の前後で排ガス試料採取とガス流速測定を実施しました。

東棟では、調整槽、PCB脱気槽及び反応器で液試料を採取し、大気へ排出される脱気槽ベント、塩酸ベント、水素ベント、蒸留設備ベント、高濃度ベントのそれぞれ活性

炭吸着設備前後における排ガス試料採取とガス流速測定を実施しました。
 分析項目はPCN全異性体（可能な限り）、ナフタレン、PCB（全異性体）、ダイオキシン類（全異性体）、クロロベンゼン（全異性体）としました。

4. スケジュール

試験は表-1に示す通り、3月7日を基準日として、3月1日から17日の間で実施しました。

(1) TCB/PCB蒸留系（西棟）

TCB/PCB蒸留系では、TK-2610（KC1000相当貯槽）からV-2905（トランス油受槽）に送液後、約55時間でT-2902（第一蒸留塔）のボトム（KC-500が底部に貯まる）に到達すると考え、系内の滞留時間として55時間を1バッチと設定しました。そのため、V-2905に送液開始した3月7日3時から10時間後と55時間後に液試料を採取しました。排ガス系は、8時間後から4時間、53時間後から4時間、活性炭前後の排ガス試料採取とガス流速測定を行いました。

(2) PCB脱塩素化反応工程（東棟）

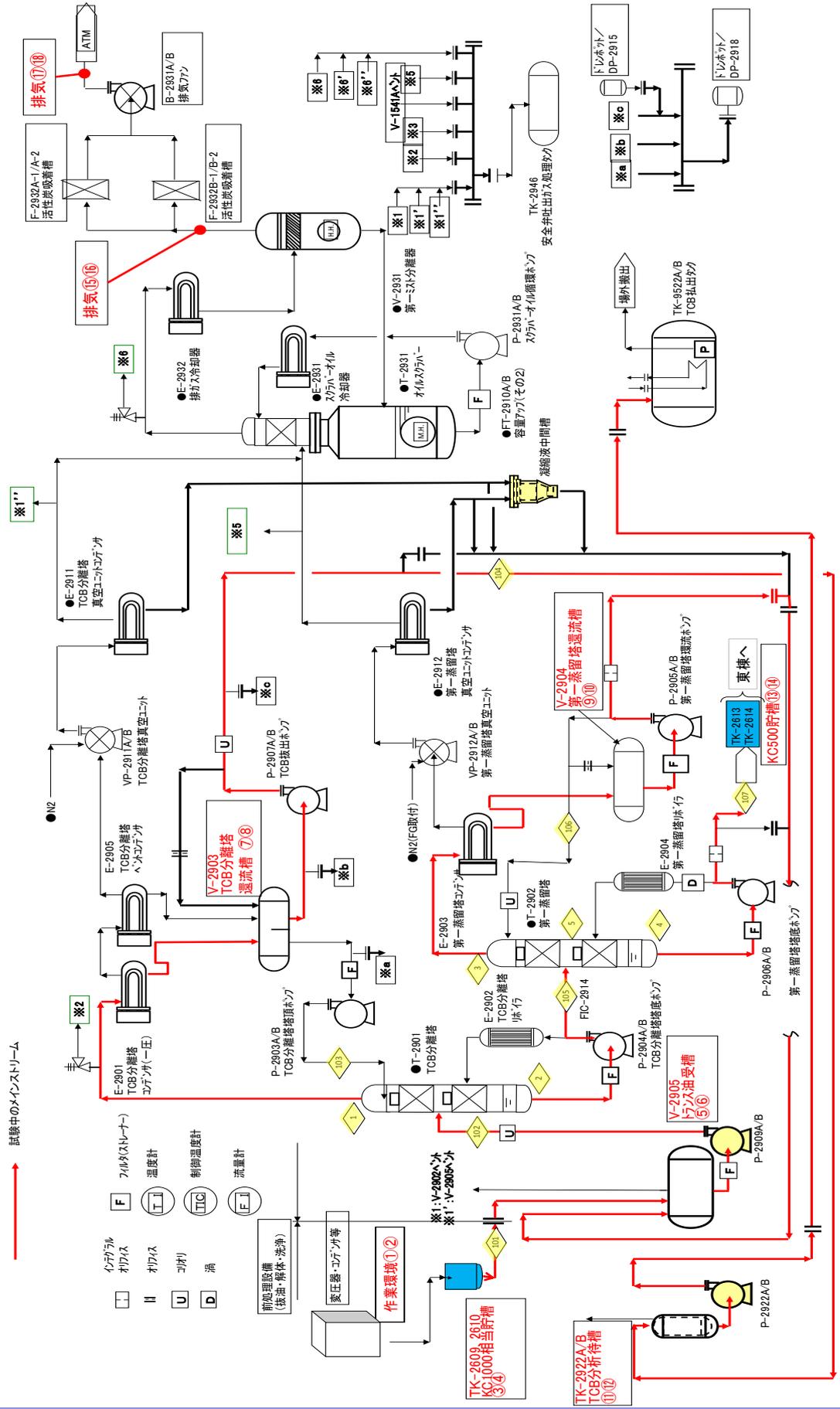
TCB/PCB蒸留系で分離されたKC500相当（PCB+POP-PCN）は東棟のV-4153（調整槽）に移送され、KC500：250kgに溶媒500kgを加え計750kgを1バッチとして、触媒スラリーや循環溶媒、余剰ビフェニールなどと共にR-4221A（反応器）に仕込まれ、脱塩素化反応によって無害化処理されます。1バッチの所要時間は約6時間です。脱塩素化反応のバッチ開始は、処理液を反応器に投入し分解処理を開始した時点とし、3.5時間後に反応器から液体試料を採取しました。排ガス試料は、排ガスが発生するタイミングに合わせて4時間採取し流量測定を行いました。但し、水素ベントはベント発生時間に合わせて1時間としました。反応器への仕込み量を表-2に示します。

表-2 反応器（R-4221A）での仕込み量

ストリーム（図-2）	第1回 Kg	第2回 Kg
④ PCB+PCN+溶媒	750	750
① 触媒スラリー（V-4252から）	2,250	2,250
② フレッシュ触媒投入用溶媒（V-4222から）	96	95
③ シャワー用溶媒（V-4212から）	3,500	3,500
⑤ 余剰ビフェニール（V-4264から）	1,000	1,000
⑥ 底部残液（前バッチの残り）	1,800	1,800
脱塩素化反応で生成するHCL見合いの減量	-132	-132
合計	9,264	9,263

表-3に液体16検体、気体26検体のサンプリング箇所と採取時刻を示します。

図一1 PCN 処理性能評価試験 西棟 TCB/PCB 蒸留処理フローとサンプリング箇所



図一2 PCN 処理性能評価試験 東棟反応・生成物回収系処理フローとサンプリング箇所

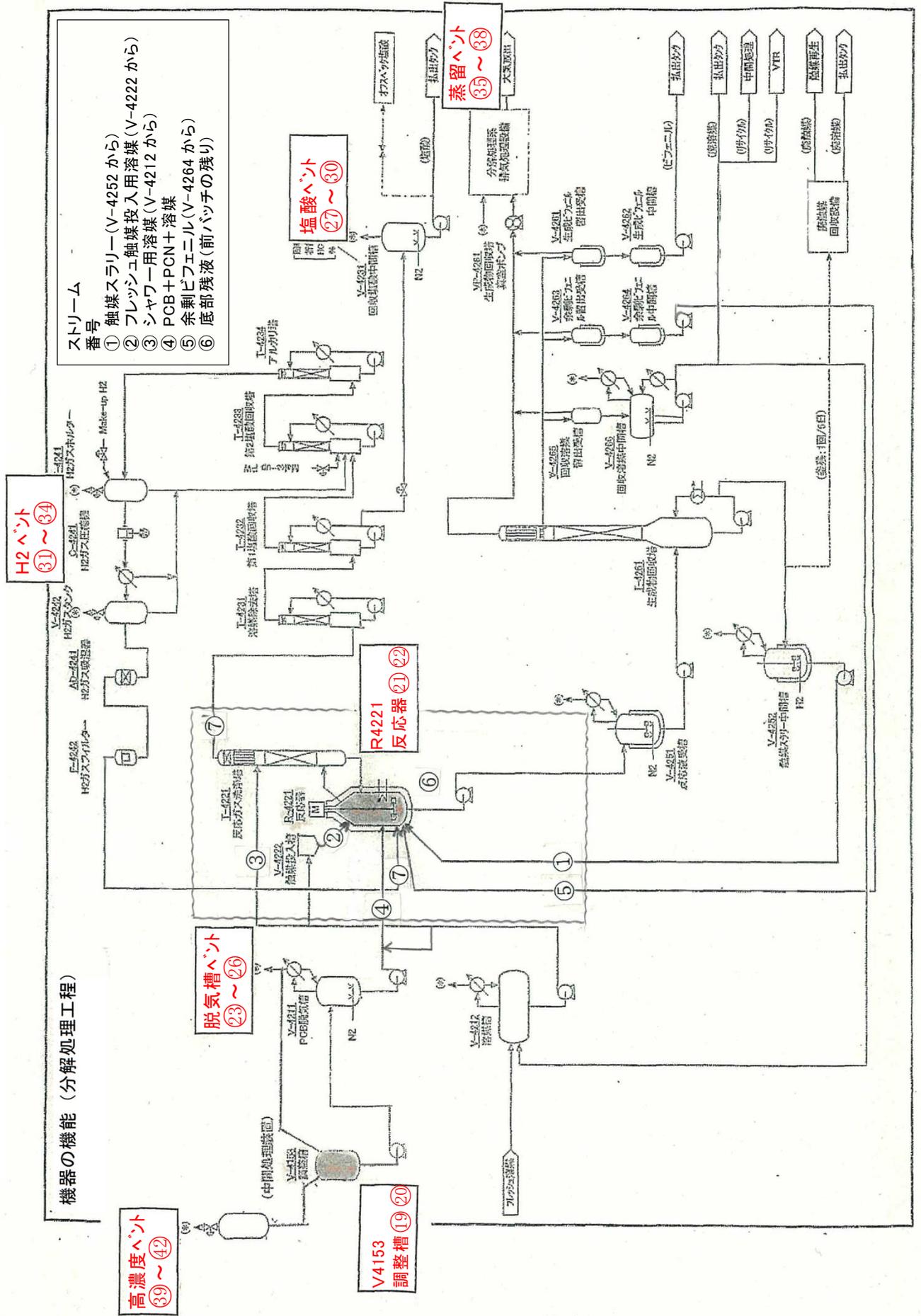


表-3 サンプル実績

西棟

番号	サンプリング場所	サンプル名	タイミング
1	小型抜油室	作業環境測定	3/3 13:00~15:15
2			3/4 13:00~15:15
3	受水貯槽室	TK-2609orTK2610 (KC1000相当貯槽)	3/7 13:15
4			3/9 10:00
5	タンク室(1)	V-2905 (トランス油受け槽)	3/7 13:15
6			3/9 10:00
7	蒸留室(3)	V-2903 (TCB分離塔環流槽)	3/7 13:15
8			3/9 10:00
9	蒸留室(3)	V-2904 (第1蒸留塔環流槽)	3/7 13:15
10			3/9 10:00
11	蒸留室(1)	TK-2922AorB (TCB分析待槽)	3/7 13:15
12			3/9 10:00
13	受水貯槽室	TK-2613orTK-2614 (KC500貯槽)	3/7 13:15
14			3/9 10:00
15	排気-5(活性炭前)	TCB分離装置排ガス	3/7 11:00~15:00
16			3/9 8:00~12:00
17	排気-5(活性炭後)	TCB分離装置排ガス	3/7 11:00~15:00
18			3/9 8:00~12:00

東棟

19	中間処理室2-(1)	V-4153A (調整槽)	3/14 11:00
20			3/16 10:00
21	反応セクション室	R-4221A (反応器)	3/15 12:30
22			3/16 14:10
23	排気-1(活性炭前)	脱気槽ベントガス	3/14 10:30~14:30
24			3/16 9:00~13:00
25	排気-1(活性炭後)	脱気槽ベントガス	3/14 10:30~14:30
26			3/16 9:00~13:00
27	排気-2(活性炭前)	塩酸ベントガス	3/15 9:00~13:00
28			3/16 10:40~14:40
29	排気-2(活性炭後)	塩酸ベントガス	3/15 9:00~13:00
30			3/16 10:40~14:40
31	排気-2(活性炭前)	H2ベントガス	3/15 13:40~14:40
32			3/16 15:20~16:20
33	排気-3(活性炭後)	H2ベントガス	3/15 13:40~14:40
34			3/16 15:20~16:20
35	排気-4(活性炭前)	蒸留設備ベントガス	3/16 9:10~13:10
36			3/17 9:10~13:10
37	排気-4(活性炭後)	蒸留設備ベントガス	3/16 9:10~13:10
38			3/17 9:10~13:10
39	排気-5(活性炭前)	高濃度ベントガス	3/14 10:00~14:00
40			3/15 9:00~13:00
41	排気-5(活性炭後)	高濃度ベントガス	3/14 10:00~14:00
42			3/15 9:00~13:00

検体数

検体数: 42(液体: 16検体、ガス: 26検体)

5. 評価結果

(1) TCB/PCB蒸留系（西棟）

1) 液試料分析結果

分析誤差を考慮して合計 100 万 mg/kg に換算した分析結果と POP-PCN の分析結果を表-4、表-5に示します。

表-4 分析結果（誤差等を考慮して合計 100 万 mg/kg に換算した分析結果）

単位(mg/kg)					
サンプル名	POP-PCN	PCB	CBz	ナフタレン	PCDD/PCDF
3 TK-2610 n-1(KC1000相当貯槽)	18,000	520000	410000	2000	4.1
4 TK-2610 n-2(KC1000相当貯槽)	18,000	520000	410000	2000	4.1
5 V-2905 10時間後(トランス油受槽)	7,200	460000	500000	1000	3.7
6 V-2905 55時間後(トランス油受槽)	6,300	470000	480000	1100	3.7
7 V-2903 10時間後(TCBz分離塔還流槽)	ND	ND	999000	1000	ND
8 V-2903 55時間後(TCBz分離塔還流槽)	ND	ND	999000	1100	ND
9 V-2904 10時間後(第一蒸留塔還流槽)	0.30	200	790000	2700	ND
10 V-2904 55時間後(第一蒸留塔還流槽)	1.60	1200	790000	3100	0.0001
11 TK-2922B 10時間後(TCBz分析待槽)	ND	0.006	999000	640	0.0019
12 TK-2922B 55時間後(TCBz分析待槽)	ND	0.003	999000	710	0.0050
13 TK-2614 10時間後(KC500貯槽)	8,000	992000	140	ND	6.6
14 TK-2614 55時間後(KC500貯槽)	8,000	992000	110	(1)	7.7

表-5 POP-PCN 分析結果

第1回(10時間後) 単位:mg/kg	(総量を100%に補正したもの)					
サンプル名	3 TK-2610 n-1 (KC1000相当貯槽)	5 V-2905 10時間後 (トランス油受槽)	7 V-2903 10時間後 (TCBz分離塔還流槽)	9 V-2904 10時間後 (第一蒸留塔還流槽)	11 TK-2922B 10時間後 (TCBz分析待槽)	13 TK-2614 10時間後 (KC500貯槽)
DiCNs	17000	6800	N.D.	0.30	N.D.	7200
TrCNs	260	75	N.D.	N.D.	N.D.	60
TeCNs	120	48	N.D.	N.D.	N.D.	44
PeCNs	47	36	N.D.	N.D.	N.D.	98
HxCNs	53	83	N.D.	N.D.	N.D.	240
HpCNs	82	85	N.D.	N.D.	N.D.	180
OCN	110	57	N.D.	N.D.	N.D.	39
POP-PCN	18000	7200	ND	0.30	ND	8000

第2回(55時間後) 単位:mg/kg	(総量を100%に補正したもの)					
サンプル名	4 TK-2610 n-2 (KC1000相当貯槽)	6 V-2905 55時間後 (トランス油受槽)	8 V-2903 55時間後 (TCBz分離塔還流槽)	10 V-2904 55時間後 (第一蒸留塔還流槽)	12 TK-2922B 55時間後 (TCBz分析待槽)	14 TK-2614 55時間後 (KC500貯槽)
DiCNs	18000	5900	N.D.	1.6	N.D.	7200
TrCNs	250	74	N.D.	N.D.	N.D.	140
TeCNs	100	49	N.D.	N.D.	N.D.	73
PeCNs	46	41	N.D.	N.D.	N.D.	99
HxCNs	50	97	N.D.	N.D.	N.D.	230
HpCNs	75	97	N.D.	N.D.	N.D.	190
OCN	110	46	N.D.	N.D.	N.D.	47
POP-PCN	18000	6300	ND	1.6	ND	8000

TK-2610 (KC1000 相当貯槽)

POP-PCN は 2 回とも 18000mg/kg であり、殆どを DiCN が占めており、僅かに TrCN、TeCN、OCN 等が含まれていました。

V-2903 (TCB 分離塔還流槽)

2 回とも POP-PCN は不検出でした。

V-2904 (第 1 蒸留塔還流槽)

僅かに DiCN が含まれ、TrCN 以上は不検出でした。

TK-2922A, B (TCB 分析待槽)

2 回とも POP-PCN は不検出でした。TCB として処理する上で問題ない事が分かりました。

TK-2614 (KC500 貯槽)

2 回とも POP-PCN は 8000mg/kg で、DiCN が 90% を占め、次に HxCN、HpCN、PeCN、TrCN 等が含まれていました。これらが PCB 脱塩素化反応で処理されました。

2) 作業環境と排ガス試料分析結果

小型抜油室にてドラム缶から抜油する際 3 月 3、4 日の 2 回、作業環境測定を行いました。POP-PCN、PCB、CBz、ナフタレン、PCDD/PCDF、ダイオキシン類のいずれも、日本の作業環境管理濃度、或いは米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) による許容濃度を下回る濃度で問題ありませんでした。排ガスについても同様の成分を分析し、大気に出ていく活性炭出口の PCB とダイオキシン類濃度は JESCO の維持管理基準や自主管理値を大幅に下回っており問題ありませんでした。

(2) PCB 脱塩素化反応工程 (東棟)

1) 液試料分析結果

各成分と POP-PCN の分析結果を表-6、表-7 に示します。

表-6 分析結果

単位 (mg/kg)					
サンプル名	POP-PCN	PCB	CBz	ナフタレン	PCDD/PCDF
19 V-4153 第1回(中間処理室調整槽)	1400	330000	33	(1)	2.5
20 V-4153 第2回(中間処理室調整槽)	1600	340000	34	(1)	2.7
21 R-4221A 第1回(反応器)	ND	0.013	ND	220	ND
22 R-4221A 第2回(反応器)	ND	ND	ND	180	0.0002

表-7 POP-PCN 分析結果

単位:mg/kg				
サンプル名	19 V-4153 第1回 (中間処理室調整槽)	20 V-4153 第2回 (中間処理室調整槽)	21 R-4221A 第1回 (反応器)	22 R-4221A 第2回 (反応器)
DiCNs	1200	1400	N.D.	N.D.
TrCNs	14	17	N.D.	N.D.
TeCNs	27	20	N.D.	N.D.
PeCNs	37	35	N.D.	N.D.
HxCNs	64	61	N.D.	N.D.
HpCNs	39	45	N.D.	N.D.
OCN	7.9	8.6	N.D.	N.D.
POP-PCN	1400	1600	N.D.	N.D.

V-4153（調整槽）では溶媒を2倍量加えるため、PCB濃度は約1/3になり、POP-PCNは1400～1600mg/kg、CBzは僅かでした。R-4221A(反応器)では、殆ど全てが不検出であり、いずれの物質も完全に分解されている事が確認できました。POP-PCNが分解して生成したナフタレンが180～220mg/kg確認できました。

2) 排ガス試料分析結果

全ての排ガスについて、大気に出ていく活性炭出口のPCBとダイオキシン類濃度はJESCOの維持管理基準や自主管理値を大幅に下回っており問題ありませんでした。また、排ガス系に移行した各物質のガス量は、液試料と合わせて収支計算に用いました。

3) POP-PCNの分解率

分析結果と物質収支より、R-4221AでのPOP-PCNの分解率を計算しました。反応後のPOP-PCNは全てN.D.（検出下限以下、検出下限；0.001mg/kg）である為、N.D.を0とした場合と加算した場合について計算した結果を表-8に示します。

表-8 POP-PCNの分解率

ND値を0とした場合のPOP-PCNの分解率				
第1回	容量 (kg)	PCN濃度 (mg/kg)	PCN量 (mg)	PCNの分解率 (%)
反応前	750	1400	1050000	
反応後	9264	0	0	100
第2回				
第2回	容量 (kg)	PCN濃度 (mg/kg)	PCN量 (mg)	PCNの分解率
反応前	750	1600	1200000	
反応後	9263	0	0	100
ND値を加算した場合のPOP-PCNの分解率				
第1回	容量 (kg)	PCN濃度 (mg/kg)	PCN量 (mg)	PCNの分解率 (%)
反応前	750	1400	1050000	
反応後	9264	0.007	65	99.99382
第2回				
第2回	容量 (kg)	PCN濃度 (mg/kg)	PCN量 (mg)	PCNの分解率
反応前	750	1600	1200000	
反応後	9263	0.007	65	99.99460

N.D. 値を0とした場合

2回とも分解率は100%でした。

N.D. 値を加算した場合

N.D. 値を加算すると、反応後のPOP-PCNは2回とも65mgであり、分解率は1回目は99.99382%、2回目は99.99460%でした。排ガス系に流出した分を含めても有意差はありませんでした。

因みにPCBの分解率はN.D. 値と0とした場合も加算した場合も99.999%以上であり、POP-PCNについても、反応前の投入量が少ないため分解率は99.99%程度ですが、投入量が多ければPCBと同等の分解率になると予想されます。

この結果より、PCB脱塩素化反応工程において、POP-PCNは十分に分解される事が確認されました。