

H21.4.23 ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理事業検討委員会 豊田事業部会資料

PCB オンラインモニタリング装置表示異常の原因と対応策について

1. 問題点の概要

平成 21 年 1 月から、PCB オンラインモニタリング装置の 1 号機による 6 ラインの測定の内、第 3 排気系統ラインで「測定不能」が続いています。その他のラインについては順調に測定を続けています。ただし、第 3 排気系統ラインは第 1 排気系統ラインに接続し、排気処理、オンライン計測及びセフティーネットとしての活性炭吸着槽後に排出されるため、排気に問題はありません。

2. 異常発生経緯

豊田施設では PCB ガスを外部に排出しないために下図のように PCB ガスが発生する排気ラインにはオイルスクラバ等の排気処理装置を設置し、PCB ガスは発生しない排気ラインも含めて全ての排気ラインの最後にセフティーネットとして 2 段の活性炭吸着槽を設置しています。

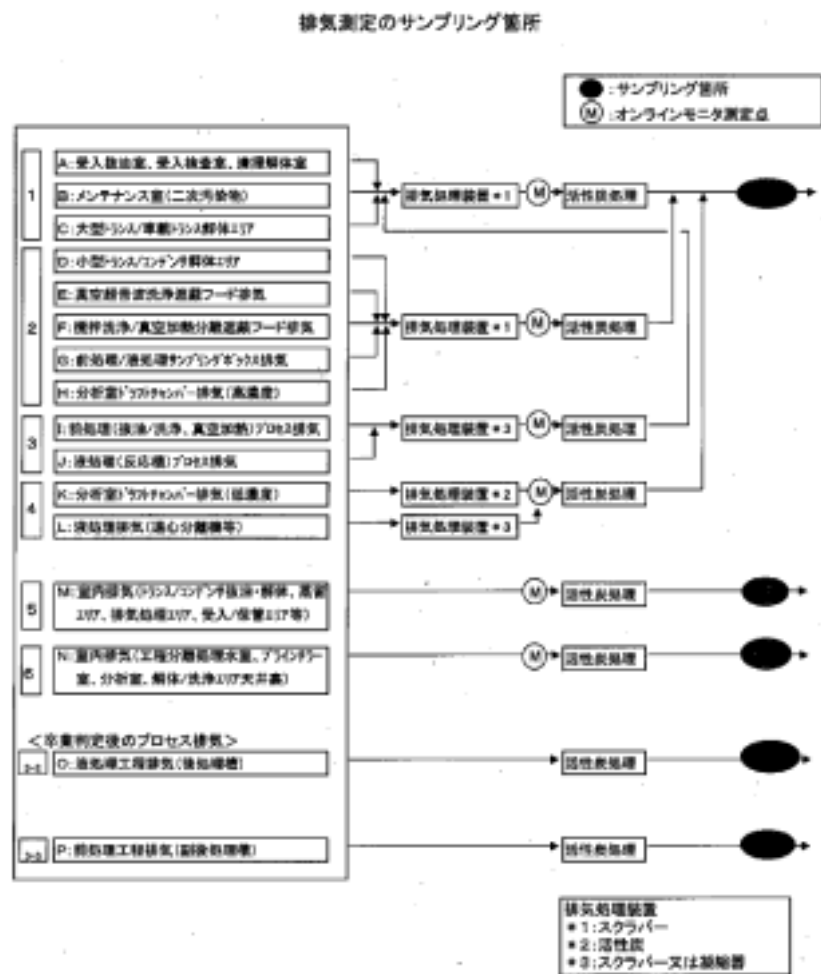
この 2 段の活性炭吸着槽の前に PCB オンラインモニタリングのサンプリングラインを設け、PCB 濃度を常時監視しています。

ところで、第 3 排気系統ラインは従来から分析計排気チューブ内に油分が溜まるなど、測定ガス中に多量の夾雑成分が含まれているため、標準物質の検出が妨害されて信号強度が低下し、結果として PCB 濃度が大きく計測される傾向がありました。このため、H20 年 5 月に標準物質の信号強度が 1/5 以下になると「測定不能」を表示するように標準物質の信号強度の限界閾値を追加設定しました。

しかし、平成 21 年 1 月から、PCB オンラインモニタリング

設備の 1 号機による測定の内、第 3 排気系統ラインで「測定不能」の表示が多くなったため、製造メーカーとも相談して、「測定不能」を表示する標準物質の信号強度の限界閾値を 1/20 に変更しました。

すると、その後は表示値がばらつくことが多くなったため、臨時に手分析に基づく排出ガス濃度を

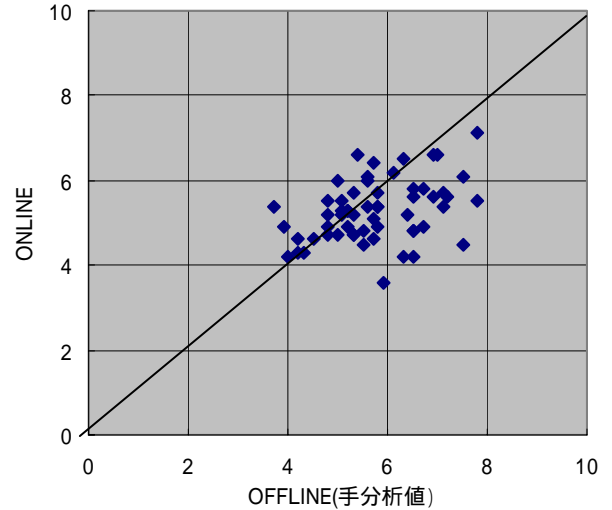


確認したところ、実際の濃度の2~3倍を異常表示する場合もあることがわかり、製造メーカーによる点検を受けた結果、限界閾値を元に戻すことになりましたが、その時点から「測定不能」が継続するようになりました。

その原因と対応策を検討することとし、その間は、最終的に外部に排出する第1排気システムラインでのPCBオンラインモニタリング設備による監視と、その信頼性を確認するため、最初の1ヶ月は毎日、翌月は2日に1回、現在は3日に1度、手分析による分析を実施しています。

その結果は図のとおりで、PCB濃度はオンライン値及びオフライン値共に $5 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 前後であり、異常排気は排出しないことが分かると共にオンライン装置も正常に測定を続けていることが分かります。

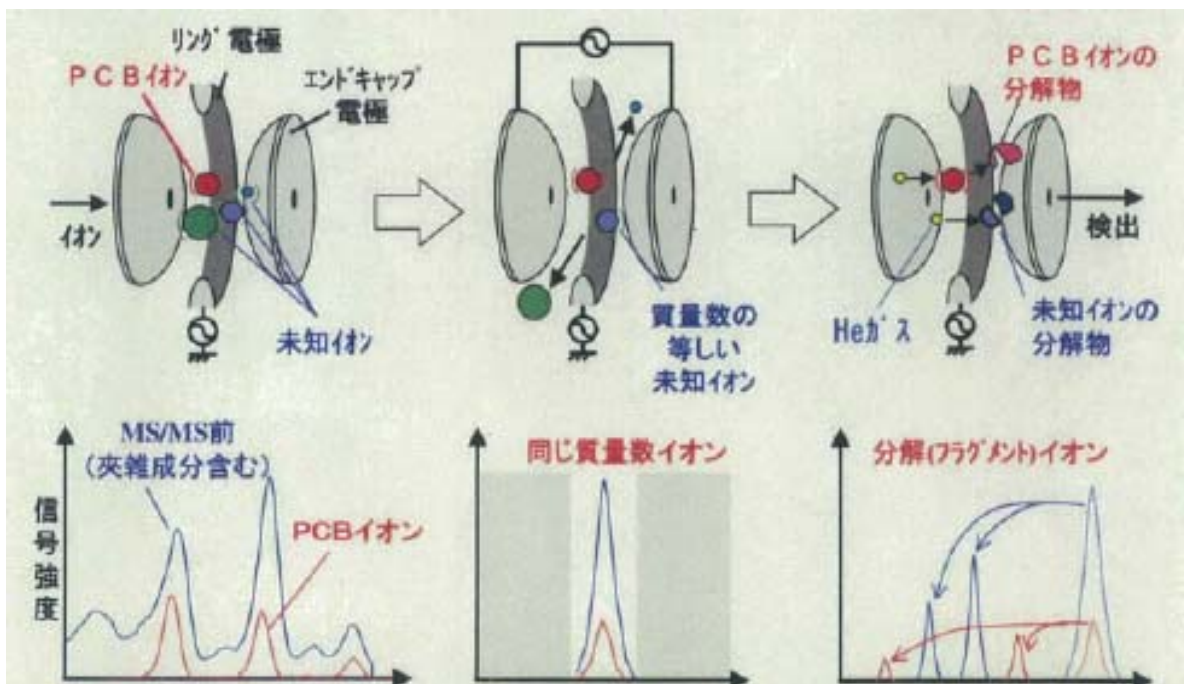
1系入口PCB濃度比較 ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$)
2009.1.26 ~ 2009.4.6



3. オンラインモニタリングの仕組み

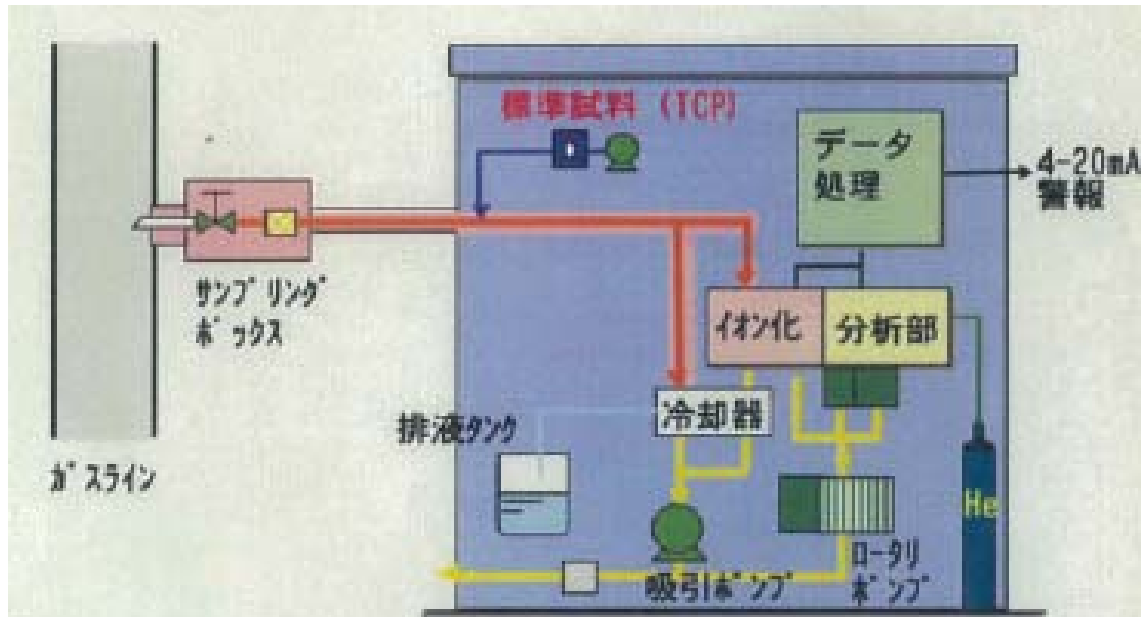
豊田施設で採用している「PCB オンラインモニタリング装置」は、当時は精度には疑問があったものの PCB 濃度を迅速に測定して監視するための目安となることを期待して導入した装置であり、引き渡し時の性能保証としては $10 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ とされていますが、上記のグラフが示すように $10 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 以下であってもオフライン値と高い相関を示しています。

この装置の濃度測定仕組みとしては、3次元4重極質量分析計を主体とした装置で構成されています。装置の原理を下図に示しています。



3次元4重極質量分析計の原理図

この装置は下図の仕組みでサンプルガスを取り込み、PCB 濃度を測定しています。



オンラインモニタリング装置構成図

サンプルガスは、外部への排出ガス 5 箇所、第 3 排気系統、作業環境測定エリア 5 箇所のサンプリングボックス（フィルター付き）から吸引しています（約 2 L/分、10 分吸引）。

吸引したガスは、分析の前段でコロナ放電によりサンプルガスの PCB をイオン化し、リング状の電極で PCB の質量に近い物質だけを選択することで、夾雑成分を取り除きます。その後、同じような質量数の物質を分離可能にするためヘリウムガスを噴出させ、それぞれのイオンを分解して質量分析計に送り込み、2～6 塩化 PCB 濃度を測定しています。

分析時間は 1 サンプルについて約 10 分、装置 1 基で 6 箇所の測定ができるため、1 サンプルは約 1 時間に 1 回分析します。

1 号機は 第 1 排気系統ライン、第 2 排気系統ライン、第 3 排気系統ライン、第 4 排気系統ライン、大型トランス解体室、小型トランス解体室。2 号機は 第 5 気系統ライン、第 6 気系統ライン、受入検査室、受入抜油室、特殊コンデンサ解体室。の構成で測定しています。

測定は、分析の標準試料として有害な PCB を用いるのではなく TCP(トリクロロフェノール)を、サンプルガスの配管途中で連続供給し、予め設定された実際の PCB 濃度と TCP 計測強度との関係に基づき PCB に換算して濃度を測定しています（内標準法）。

4．測定不能の原因推定

実際の PCB 濃度と、3 次元 4 重極質量分析計を主体とした「PCB オンラインモニタリング装置」での表示値が異なる原因について以下のように考察しました。

まず、基本的な検討事項として、PCB オンラインモニタリング装置そのものの性能に関するものとして、標準物質の注入状況、コロナ放電によるイオン化率、夾雑成分除去能力、ヘリウムガスによる PCB 等の分解能力の異常などが考えられますが、平成 20 年 9 月及び 21 年 1 月の製造メーカーによる PCB オンラインモニタリング装置の分析状態の検査結果で、異常は無かったと報告されていま

す。更に、1号機で測定している第3排気系統ライン以外の第1,2,4排気系統ラインでは、正常に測定できていることから、問題は、第3排気系統ラインの独自性に絞られます。

従来から第3排気系統ラインは分析計排気チューブ内に油分が溜まるなど、測定ガス中に多量の夾雑成分が含まれていたため、標準物質の検出が妨害されて信号強度が低下し、結果としてPCB濃度が大きく計測される傾向がありました。

このため、標準物質の信号強度が1/5以下になると「測定不能」を表示するように標準物質の信号強度の限界閾値を追加設定しました。

測定排気中に多量の夾雑成分が混入すると標準物質の検出が妨害されてしまい、信号量が低下します。この状態（限界閾値を下回る）でPCB濃度測定を行うと、実際には測定排気中にPCBが無くても夾雑成分によるノイズ等による信号量が計算式の分子に存在するため、分母の信号量が大きく低下していることにより、計算上はあたかもPCBが検出されたかのように表示されることになります。

このため、現在の設備構成では正常に測定することは困難な状況であることが明らかとなりました。根本的対策としては、第3排気系統ラインに含まれる夾雑成分対策が必要になります。

5. 対応策

PCBオンラインモニタリング装置の表示異常を解決するための対応策としては、次の方法が考えられます。

吸着管機能を追加する

PCBを吸着管に1度吸着させ、熱を加えながら脱離させ分析することで、分析部に成分が直接混入する影響を緩和する方法が考えられます。

しかし、この吸着管設備1式を設置するには現在のオンラインモニタリング装置と同程度のスペースが必要であり、大幅な設備改造が必要となり、大きなスペースの余地が無い本施設では不可能です。

希釈ガス流量の増加

サンプルガスの希釈ガス流量を増加させ、夾雑成分の影響を緩和することが考えられます。

しかし、すでに設計時の5倍ほどの希釈を実施しており、これ以上の増加は精度上困難です。

第3排気系統ラインの夾雑成分対策

基本的には第3排気系統ラインの夾雑成分を工程で使用しないこと又は使用量を少なくすることが考えられます。

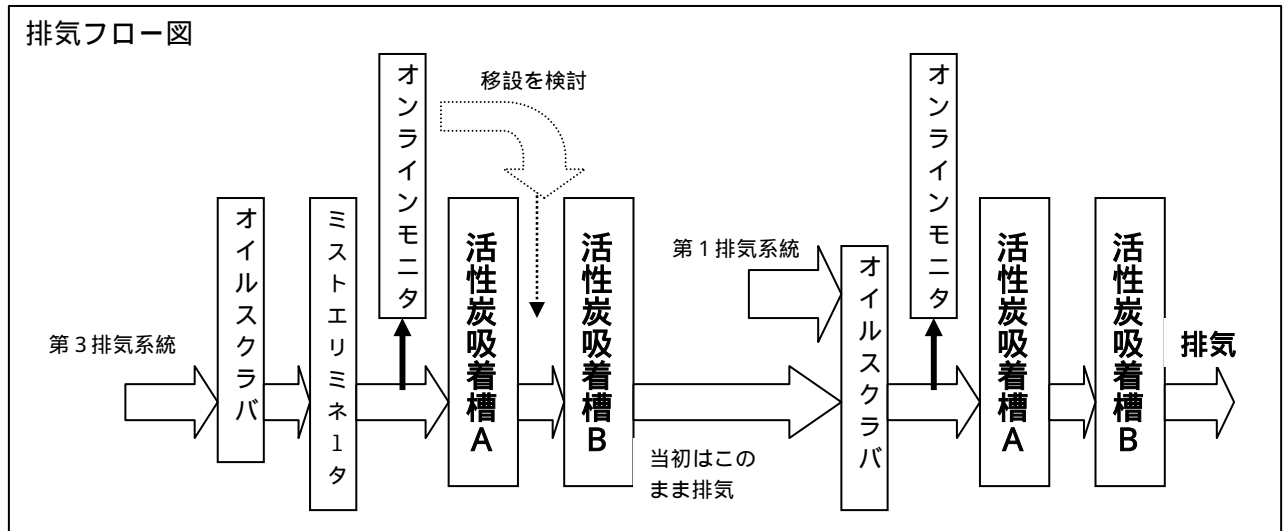
しかし、第3排気系統ラインには、超音波洗浄工程や攪拌洗浄で使用する洗浄溶剤（NSクリーン230）、脱塩素化反応に使用する鉱物油（パラフィン油）、排気処理オイルスクラバに使用するスクラバ油（スピンドル油）のミストが混入しています。また、真空加熱により発生するタール分も夾雑成分となっています。これらはPCB処理には不可欠又は排除出来ない物であり、なくす訳にはいきません。

安定操業が続いたことで、第3系統排気ラインの各所にこれらの油類やタール分が蓄積してきているため、これらのガス体が夾雑成分として飛来していることが「測定不能」の原因と考えられます。

H20年5月にミスト対策としてフィルターを設置しましたが、問題となる夾雑成分であるガス体を減少させることはできませんでした。

最後の方法として、第3排気系統ラインのサンプルガス吸引場所を、夾雑成分の少ない場所に変更することが考えられます。

現在の第3排気系統ラインは、平成17年11月のPCB漏洩事故の後に行った改造により、第3排気系統ラインの活性炭吸着槽の後段を、第1排気系統ラインに接続し、再度、オイルスクラバで処理した後、セーフティネットである活性炭吸着槽2段を通して排出しています。このことについては、平成18年6月13日の本事業部会、平成18年6月22日の豊田市PCB処理安全監視委員会に報告し、ご了解を得た上で、排気系統の改造を行いました。(別添資料4 p26 参照)



つまり、この改造により第3排気系統の活性炭吸着槽A、Bで2段階の排気処理をし、そのガスを第1排気系統ラインに導入して、排出しています。従って、第3排気系統ラインのオンライン分析は、工程管理の一貫としての測定をしてきました。

この第3排気系統ラインのオンライン分析は、現在は活性炭吸着槽Aの入口でサンプルガス吸引をしていますが、活性炭吸着槽Aの出口(活性炭吸着槽A、Bの間)でサンプルガス吸引をするように変更することにより、第3排気系活性炭吸着槽Aの処理能力を管理できるようになるとともに活性炭により夾雑成分も除去されてオンライン分析が可能な状態となると考えられます。従って、このサンプルガス吸引位置の変更が現時点では最適な方法と考えられます。

なお、PCB オンラインモニタリング装置の信頼性を確認するため、全ての排気系統活性炭吸着槽の入口で、事故後の操業再開時より毎月1回の手分析による確認を行っています。