

豊田 PCB 廃棄物処理施設におけるベンゼン濃度管理目標値の超過について

日本環境安全事業株式会社  
豊田事業所

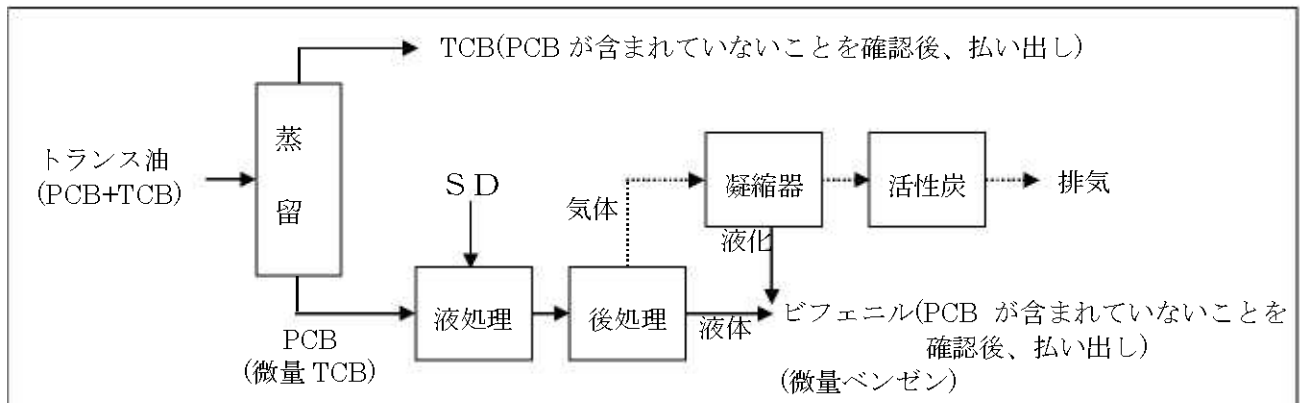
平成 19 年 1 月 30 日に採取した第 3-2 系統の排気ガス中のベンゼン濃度が排出管理目標値 (50mg/m<sup>3</sup>N) を超える 71mg/m<sup>3</sup>であったことが 2 月 14 日に判明した。この原因を設計、施工、運転面などから調査して、ベンゼン濃度超過防止対策を計画して実施中である。

1. ベンゼン濃度超過に至った経緯

1-1) ベンゼン発生経路

ベンゼンはトランス PCB (ポリ塩化ビフェニル) 油中に微量含まれる TCB (トリクロロベンゼン) を金属ナトリウム (SD ; ナトリウム分散油) で脱塩素化した時およびクエンチ水で後処理した時に発生する。今回ベンゼン濃度が超過した 3-2 系排気ガスは、後処理槽、凝縮器、活性炭吸着槽を経て屋上から排出されている。

図 1. 3-2 系統排気ガス発生プロセス



1-2) ベンゼン濃度超過に至った当時の運転状況

活性炭吸着装置は、活性炭約 260kg / 基を 2 基直列設置している。充填活性炭の推定寿命は建設 JV 技術資料では稼働より 300 日となっていて平成 17 年 7 月使用開始から平成 19 年 1 月末までの総稼働日は 245 日であり、日常的な管理としては 1 回 / 月活性炭前後の圧力損失を測定して異常が無かったことで、設備稼働月に 1 回排気ガス濃度を測定してきたが、昨年 11 月に 39mg/m<sup>3</sup>に達したことをベンゼン管理濃度超過の予兆と捉えることができなかった。また最近の操業状況を調べたが、ベンゼン濃度との関連を見いだすことができなかった。

表 1. 最近のベンゼン濃度と前日の処理液

	H18/7/31	9/21	10/12	11/9	12/14	H19/1/30
ベンゼン濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	18	18	22	39	29	71
前日のトランス油処理数	—	—	4	—	—	4
同 コンデンス処理数	—	—	—	—	5	—
同 洗浄濃縮油処理数	1	2	—	7	4	2

## 2. ベンゼン濃度超過に至った原因の調査

設計値と運転状況、活性炭の負荷状況などを調査した。

### 2-1) 活性炭吸着槽の設計値と運転条件

吸着槽の設計流速は 0.135m/sec であるに対し、実際のガス流速は 0.004m/sec と少なかった。メーカーの推奨流速は 0.1~0.5m/sec であるため、活性炭ペレットの隙間からベンゼンが吸着されず通過してしまう可能性が考えられた。

### 2-2) ガス流量及び活性炭充填率の影響

活性炭充填槽においてガス流量及び活性炭の充填率を変化させたときにおける内部状況を数値解析により検討した。その結果、ガス流量を低減させても均一な流れが確保できるが、一部の領域で充填率が低くなると活性炭前後における圧力差が低下し、充填率の低い領域における流速が増加すると考えられた。

### 2-3) 処理プロセスの設計値と処理液

T C B 分離塔の性能に関して調査した結果、T C B 分離後のトランス P C B 油中の T C B 濃度が設計値では 1.75% であるが、実際に分析した結果は十分に少ない値 (110mg/kg) であった。このため予定より早く破過した原因が T C B 分離塔の蒸留性能に問題があるとは考えられない。また、凝縮器によるベンゼン除去効果に関しては、内部の油量自体が少なく、ベンゼン濃度も低く、現行の 15°C から約 5°C に凝縮温度を下げてもほとんど効果が期待できないことが明らかになった。

### 2-4) 活性炭吸着重量の測定

活性炭交換時に廃活性炭の全てのカートリッジの吸着重量を測定した。その結果、A 槽では少なくとも第一槽、第二槽は破過していたが、B 槽にはまだ吸着能力があったことが分かった。

表 2. 廃活性炭の吸着重量増分

(入口) A 槽	第一層	3.5% 増	B 槽	第一層	1.7% 増
	第二層	2.0% 増		第二層	7% 増
	第三層	1.4% 増		第三層	3% 増 (出口)

### 2-5) 活性炭吸着槽の施工状況

B槽のカートリッジの重量増が少なかったにもかかわらず、実際には高濃度のベンゼンが排出されたことに対し、A、B吸着槽の施工状況を確認した。

その結果、A槽は問題なかったが、B槽ではカートリッジ全てが上下逆に充填されていた。カートリッジの上部に生じる充填物空間による短絡を防止するための邪魔板がカートリッジ本体のパンチングメタル上部と蓋内部に設置されていたが、上下逆のため機能せず、ショートパスを起こしていたと思われる。

#### 2-6) 活性炭吸着物（妨害物質）の確認

充填されていた活性炭を熱分析（TG-DTA）したところA槽で活性炭重量が24%増となっていた。一方、ヘッドスペースGC-MSで吸着物の定性分析した結果は以下の通りであった。

- ①殆どのカートリッジでベンゼンが吸着されていた
- ②PCB由来のビフェニルや洗浄油（C13オイル）などの高沸点炭化水素が吸着されていたことにより、一旦吸着したベンゼンが追い出されていることが分かった
- ③C17オイル（反応媒体油）は殆ど無かった。
- ④熱で重合しやすい化合物も検出された（熱をかけた分析方法は不正確）
- ⑤炭化水素化合物以外の妨害物質（極性化合物、水）は検出されなかった。

表3. HS-GC-MS分析の主な結果

- |             |                         |
|-------------|-------------------------|
| ①A槽入口第一層下部  | ；高沸点（C13オイルやビフェニルなど）が多量 |
| ②A槽入口第一層最上部 | ；ベンゼンや低沸点炭化水素が多量        |
| ③B槽入口、その他   | ；ベンゼン多量                 |

#### 2-7) 新活性炭への交換後の吸着効果

##### ① 活性炭の交換

後処理の排気ガス中には水素が含まれるため、後処理槽全6槽から窒素を計50m<sup>3</sup>/H流してリーク試験を実施し、気密性に問題が無いか、活性炭の充填率が部分的に低下していないか、光透過試験で空隙がないかどうかを確認し、問題ないことを確認した。

##### ② ガス流量増大による吸着効果

活性炭吸着槽の実際のガス流量が15m<sup>3</sup>/H（線速度で0.004m/sec）と少なく、メーカー推奨流速0.1~0.5 m/secを下回っており、活性炭ペレットの隙間から吸着されずに通過する可能性があった。このため、メーカーからのアドバイスに従い0.01m/sec程度に窒素流量を増やして新活性炭で性能確認試験をした。この結果から見る限りベンゼン吸着能力には問題がないことが分かった。

表 4. 排気ガス流速の影響

ガス流量 (線速度)	入口濃度	中間濃度	出口濃度
15m <sup>3</sup> /H (0.004m/sec)	13mg/m <sup>3</sup> 、	ND、	ND、
50m <sup>3</sup> /H (0.014 m/sec)	13mg/m <sup>3</sup> 、	ND、	ND

(検知管式測定器で測定、検出限界は 0.35 mg/m<sup>3</sup>、最小読み取り 0.2ppm)

③クエンチ未処理液の処置と排気ガス測定

活性炭入口、中間、出口のベンゼン濃度を測定して吸着効果を確認しながら、脱塩素したままクエンチされていない液を処理した。出口濃度ではベンゼンNDとなり問題はなかった。同時に出口、中間、入口濃度を外部分析機関に依頼して、処理中の排気ガスをサンプリングして分析した結果を以下に示す。

この結果から見る限り、活性炭でベンゼンやオイルが十分吸着されていることが分かった。

表 5. 排気ガス中のベンゼン濃度 (単位 ; mg/Nm<sup>3</sup>)

	活性炭入口	活性炭中間	活性炭出口	備考
ブランク 1	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	
液移送	20	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	
クエンチ中	110	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	
排出	15	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	
ブランク 2	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	

注. ベンゼン検出限界 (ND<sup>\*1</sup>) = 0.5 mg/Nm<sup>3</sup>、

表 6. 排気ガス中のオイル濃度 (単位 ; mg/Nm<sup>3</sup>)

	C13 オイル	C17 オイル	C12 (ビフェニル)	備考
ブランク 1 入口	0.85	0.35	ND <sup>*3</sup>	
液移送 入口	1.90	ND <sup>*2</sup>	ND <sup>*3</sup>	
クエンチ中 入口	2.80	ND <sup>*2</sup>	0.14	
排出 入口	1.20	ND <sup>*2</sup>	ND <sup>*3</sup>	
ブランク 2 入口	1.90	ND <sup>*2</sup>	ND <sup>*3</sup>	

注 1. ND<sup>\*2</sup> < 0.15mg/Nm<sup>3</sup>、ND<sup>\*3</sup> < 0.12mg/Nm<sup>3</sup>

注 2. 活性炭中間、出口のオイルはいずれも検出限界未満であった。

2-8) 排気ガス流速と濃度 ;

阻害物質としてC13 オイルやビフェニルがあることが分かったため、再度、線速度 0.014 m/sec の吸着効果を活性炭メーカーに聞いた結果、接触時間 40 秒の場合に除去率は 99%以上可能、沸点や分子鎖の長い物質の方が吸着されやすいとの見解を得た。

## 2-9) ベンゼン濃度超過に至った要因 (まとめ)

### ① 施工状況 ;

B槽カートリッジで上下逆の充填となり短絡状態であったため、吸着が不十分になっていたことが分かった。横展開として全活性炭槽のカートリッジ上下位置が、監督記録の写真や現物点検により問題ないことを確認した。

### ② 妨害物質 ;

吸着妨害物質として油分 (C13 オイルやビフェニルなど) があったが、ベンゼン量に比べて少ない量であり、ベンゼン濃度で管理すれば十分と判断した。

### ③ 排気ガス流速 ;

流速を約3倍 (50m<sup>3</sup>/H (0.014 m/sec)) に増大したが、この濃度では中間、出口でベンゼン濃度が検出限界未満となり問題なかった。

## 3. 再発防止対策

これまでは排気ガス濃度を主に監視する管理であったが、今回の活性炭吸着槽の破過・寿命という観点から特に活性炭吸着槽中間点の濃度に着目した管理を行う。

### 3-1) 3-2 活性炭吸着槽の日常測定

活性炭槽直列配置2基の後段をセーフティネットに位置づけて、操業停止中の4月末までは毎日中間濃度測定、週1回出口濃度測定をおこない問題ないことを確認した。5月に入ってから毎月1回で、入口濃度、中間濃度、出口濃度を測定して、問題ないかどうかを確認する。

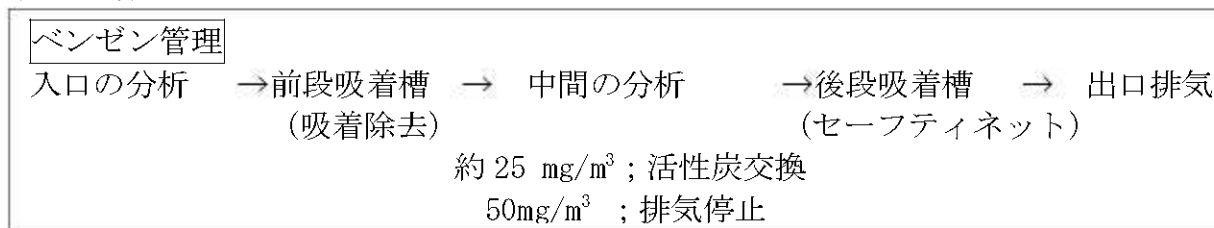
### 3-2) 3-2系活性炭吸着槽の改修工事

操業開始後の濃度、特にベンゼン濃度が高くて低流速の場合のデータを見て、線速度の改善が必要と判断したときは、8月の定期点検で改良工事をおこなう予定である。なお、改良工事の監督はJESCO監督員が適切・確実に行う。

### 3-3) 3-2系活性炭の吸着能力の把握

活性炭の破過・寿命を予測するために、入口対中間の吸着率と中間点濃度の2点により管理できるか検討する。それまでは暫定管理基準として中間点濃度が25mg/m<sup>3</sup>に近づいた時点で破過と見なして活性炭を交換することとした。

表7. 管理方法



#### 3-4) 3-2系統排気ガスの測定方法

妨害物質の種類とその量が多くないことが分かったため、ベンゼン濃度のみで十分管理できることが分かった。このため、今後もベンゼン測定検知器により測定する予定である。

#### 3-5) その他の活性炭吸着槽の管理（横展開）

従来は、PCB排気ガスについては活性炭入口濃度をOLM（オンラインモニタ）監視して、高濃度になったときに出口濃度をオフライン測定して判断してきたが、中間濃度については測定しても活性炭の寿命という観点が疎かになっていた。今回の活性炭の破過・寿命といった観点から中間点濃度に着目して、入口濃度、中間濃度、出口濃度を月1回オフラインモニタリング測定して、入口対中間の吸着率と中間点濃度の2点で管理できるか検討する。それまでは暫定管理基準として中間点濃度が $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ に近づいた時点で破過と見なして活性炭を交換することとした。

以上

# 1. 活性炭情報

別添 1

## 1. 活性炭のガス流量と接触時間

線速度で0.1~0.5m/secが望ましい。0.1以下を大きく下回ると吸着効果は殆ど無い  
 接触時間が長いほど除去率(100-(出口濃度/入口濃度))が大  
 線速度が大ほど除去率が小

<3-2系統排気ガス吸着槽の設計>

	ガス流量		断面積	線速度		活性炭槽長	接触時間
	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h		m/h	m/sec		
クエンチ中、max	78	468	0.960	487.5	0.135	0.600	4.4
クエンチ後、min	2.5	15	0.960	15.6	0.004	0.600	138.2
	8.3	49.8	0.960	51.9	0.014	0.600	41.6
常用		368	0.960	363.3	0.106	0.600	5.6
設計値(北炭化成)		468	0.960	487.5	0.135	0.600	4.4

## 2. 活性炭吸着阻害物質

高沸点炭化水素類が多量に共存すると、除去率が低下する  
 RH 80%以上になると急激に除去率が低下する。

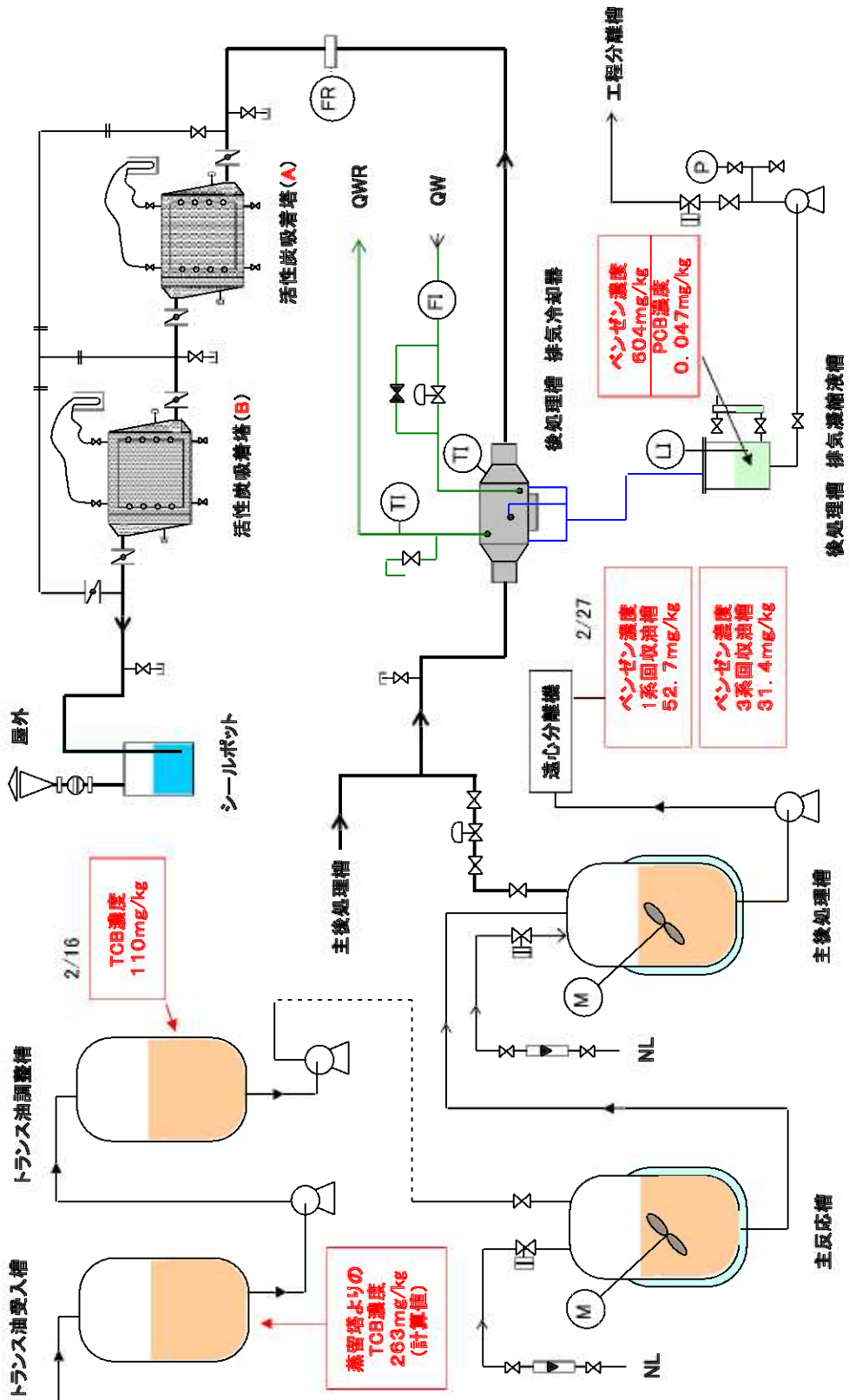
## 3. 活性炭吸着率の傾向

徐々に吸着能力が低下し、後半は急激に吸着能力が低下する

## 4. 活性炭表面の特性(経時変化)

新炭時：表面は化学的に疎水性、非極性、塩基性で、疎性物質、非極性物質の選択的吸着に適している  
 劣化時：長期間の使用、被吸着物質の吸着により、細孔が閉塞(飽和吸着)し、COOH、OH等の  
 表面酸化物の生成によって、表面が親水性、極性、酸性を示す。

## 2. TCB、ベンゼン濃度

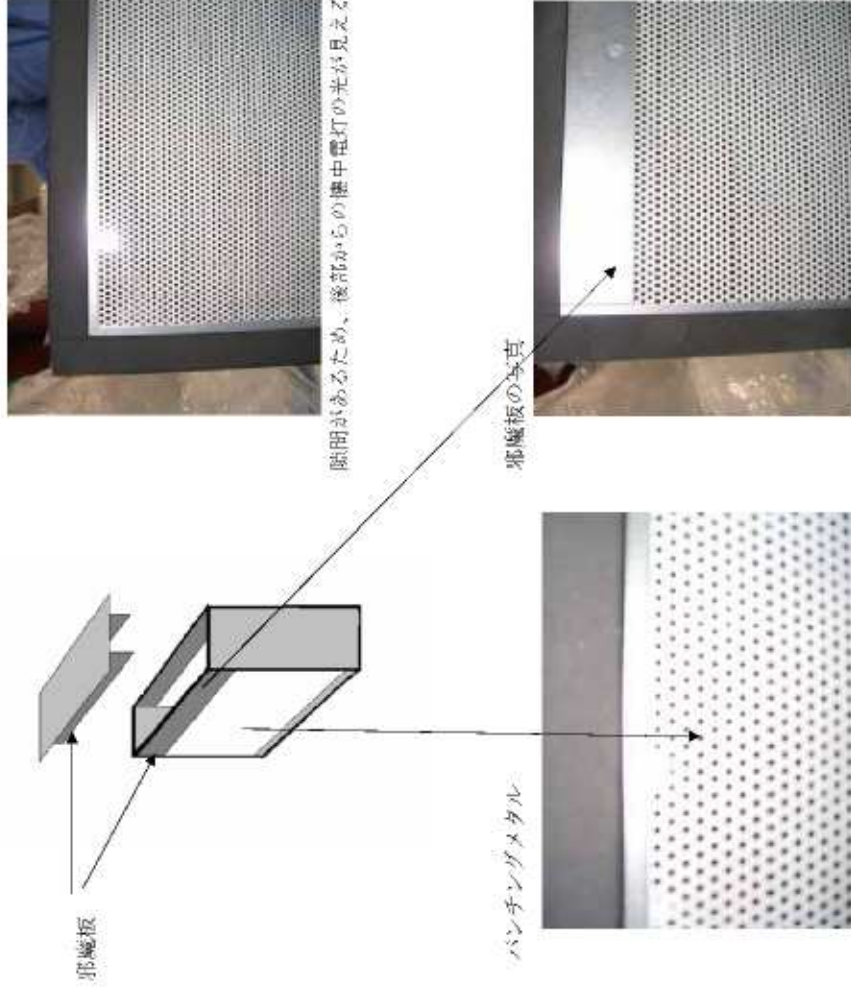




3-1. 廃活性炭カートリッジの重量増加

	総重量	9-H <sub>2</sub> O(仮)	剤	剤新品(仮)	剤増加分	wt%	各段平均値
A-1-1	23.83	4.30	19.53	14.40	5.13	36%	
A-1-2	23.67	4.30	19.37	14.40	4.97	35%	
A-1-3	23.80	4.30	19.50	14.40	5.10	35%	
A-1-4	23.88	4.30	19.58	14.40	5.18	36%	
A-1-5	23.60	4.30	19.30	14.40	4.90	34%	
A-1-6	23.87	4.30	19.57	14.40	5.17	36%	36%
A-2-1	21.43	4.30	17.13	14.40	2.73	19%	
A-2-2	22.02	4.30	17.72	14.40	3.32	23%	
A-2-3	21.64	4.30	17.34	14.40	2.94	20%	
A-2-4	21.46	4.30	17.16	14.40	2.76	19%	
A-2-5	21.46	4.30	17.16	14.40	2.76	19%	
A-2-6	21.84	4.30	17.54	14.40	3.14	22%	20%
A-3-1	20.97	4.30	16.67	14.40	2.27	16%	
A-3-2	20.70	4.30	16.40	14.40	2.00	14%	
A-3-3	20.58	4.30	16.28	14.40	1.88	13%	
A-3-4	20.48	4.30	16.18	14.40	1.78	12%	
A-3-5	20.62	4.30	16.32	14.40	1.92	13%	
A-3-6	20.94	4.30	16.64	14.40	2.24	16%	14%
B-1-1	21.37	4.30	17.07	14.40	2.67	19%	
B-1-2	20.92	4.30	16.62	14.40	2.22	15%	
B-1-3	20.94	4.30	16.64	14.40	2.24	16%	
B-1-4	21.03	4.30	16.73	14.40	2.33	16%	
B-1-5	21.31	4.30	17.01	14.40	2.61	18%	
B-1-6	20.89	4.30	16.59	14.40	2.19	15%	17%
B-2-1	19.56	4.30	15.26	14.40	0.86	6%	
B-2-2	20.15	4.30	15.85	14.40	1.45	10%	
B-2-3	19.58	4.30	15.28	14.40	0.88	6%	
B-2-4	19.82	4.30	15.52	14.40	1.12	8%	
B-2-5	19.58	4.30	15.28	14.40	0.88	6%	
B-2-6	19.77	4.30	15.47	14.40	1.07	7%	7%
B-3-1	18.98	4.30	14.68	14.40	0.28	2%	
B-3-2	19.13	4.30	14.83	14.40	0.43	3%	
B-3-3	19.61	4.30	15.31	14.40	0.91	6%	
B-3-4	19.21	4.30	14.91	14.40	0.51	4%	
B-3-5	19.04	4.30	14.74	14.40	0.34	2%	
B-3-6	19.18	4.30	14.88	14.40	0.48	3%	3%

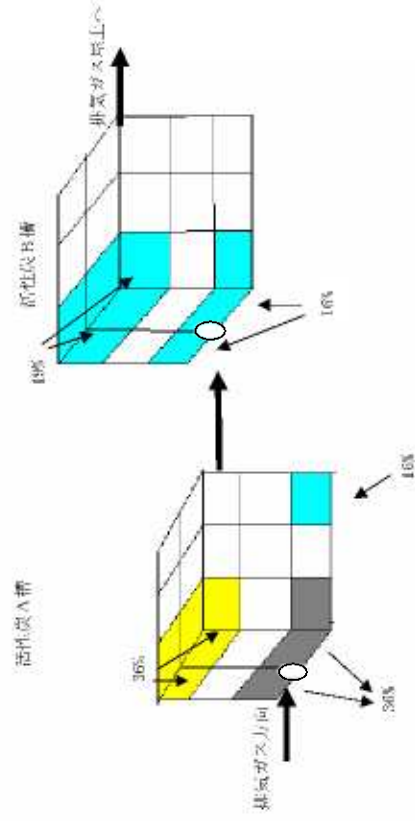
3-2. 活性炭カートリッジの構造



4. 廃活性炭の分析

サンプル名	A-1-6	A-1-1	A-3-6	A-3-1	B-1-6	B-1-1	B-3-6	B-3-1	親活性炭
重量増(TKS)	36	36	16	16	15	19	3	2	-
真空加熱減量(120°C/50mmHg, 一括)	8	5	5	6	6	4	-4	-3	-2
ソックスレー抽出減量(150°C/50mmHg)	22	-	-	-	10	-	-	-	-3 (ヘキサン)
ソックスレー抽出物量	16	-	-	-	0	-	-	-	-
TG-DTA 減量分%	-	24	18	5	-	-	-	-	-
HS-GC-MS(90°C/30分) C6以下	有り	-	-	-	-	-	-	-	-
C6~7	主体	主体	主体	-	主体	主体	-	-	-
C13、C12	主体	-	-	-	-	-	-	-	-

サンプル名	A-1-6	A-1-1	A-3-6	A-3-1	B-1-6	B-1-1	B-3-6	B-3-1	由来
ヘッドスペース-GC-MS 詳細	A-1-6	A-1-1	A-3-6	A-3-1	B-1-6	B-1-1	B-3-6	B-3-1	由来
ヘキササン類		ヘキササン類							ベンゼン由来?
ベンゼン 類	ベンゼン 類	ベンゼン 多	ベンゼン 多		ジピニルアセ チレン	ジピニルアセ チレン 多			ベンゼン由来?
トルエン	トルエン				ベンゼン 多	ベンゼン			TOB由来
ナフタレン 類									由来不明
ウンデカン 類									由来不明
トリデカン 多	トリデカン 多	トリデカン 類							由来不明
ピフェニル 多	ピフェニル 多	トリデカン 類	トリデカン 類		トリデカン 類	トリデカン 類			NS/カーン(カーンリッジ洗浄時の付着分?)
ジフェニル 類 多	ジフェニル 類 多								PCB由来
									PCB由来



## 5. 3-2系統の排気ガス分析結果

別添5

### 1. 目的

試料ガス中のベンゼンの定量分析を行う。

### 2. 測定項目

ベンゼン

### 3. 分析方法

#### 3-1. 試料溶液の調製

試料ガス1Lを流速0.1mL/minで吸着剤(ORBO-91 Tube)に捕集した後、吸着剤を2mLバイアルに取り出し、二硫化炭素1mLにて脱着後、必要に応じ希釈し(最終容量1mL)トルエン-d8(1mg/ml)を1μL添加し、これを試料溶液とした。

#### 3-2. 標準溶液の調製

ベンゼン標準溶液(1mg/ml)を順次、二硫化炭素にて希釈した。(100ng/mL~20000ng/mL)この溶液各1mLにトルエン-d8(1mg/mL)を1μL添加し、これを標準溶液とした。

#### 3-3. GC/MS(SIM)測定

各濃度の標準溶液1μLをGC/MSにて測定し、内部標準法にてベンゼンの検量線を作成した。検量線作成後、試料溶液1μLをGC/MSにて測定し、ベンゼンとトルエン-d8との面積比から試料ガス中におけるベンゼンの測定を行った。

### 4. 測定結果

試料名	項目	ベンゼン (mg/m <sup>3</sup> N)	C13n-パラ フィン (μg/m <sup>3</sup> N)	C17n-パラ フィン (μg/m <sup>3</sup> N)	ビフェニル (μg/m <sup>3</sup> N)
①	活性炭吸着器 入口 ブランク1	<0.5	850	350	<120
②	活性炭吸着器 入口 液移送	20	1900	<150	<120
③	活性炭吸着器 中間 液移送	<0.5	<120	<150	<120
④	活性炭吸着器 出口 液移送	<0.5	<120	<150	<120
⑤	活性炭吸着器 入口 クエンチ	110	2800	<150	140
⑥	活性炭吸着器 中間 クエンチ	<0.5	<120	<150	<120
⑦	活性炭吸着器 出口 クエンチ	<0.5	<120	<150	<120
⑧	活性炭吸着器 入口 排出	15	1200	<150	<120
⑨	活性炭吸着器 中間 排出	<0.5	<120	<150	<120
⑩	活性炭吸着器 出口 排出	<0.5	<120	<150	<120
⑪	活性炭吸着器 入口 ブランク2	<0.5	1900	<150	<120

#### 【GC/MS測定条件】

GC部条件 : Agilent GC 6890N MS 5973 inert  
 使用機器 : HP-1 (I.D 0.25mm, L 60m, Film 1.0 μ m)  
 カラム : 100°C(5min)→10°C/min→300°C (3min)  
 : 250°C  
 injector温度 : 0.9ml/min(コンスタントフロー)  
 流量 : スプリットレス  
 試料導入法

MS部条件 : EI  
 イオン化法 : 70eV  
 イオン化電圧 : 2.0kV  
 検出器電圧 : ベンゼン m/z=78(77)  
 モニターイオン : トルエン-d8 m/z=100