

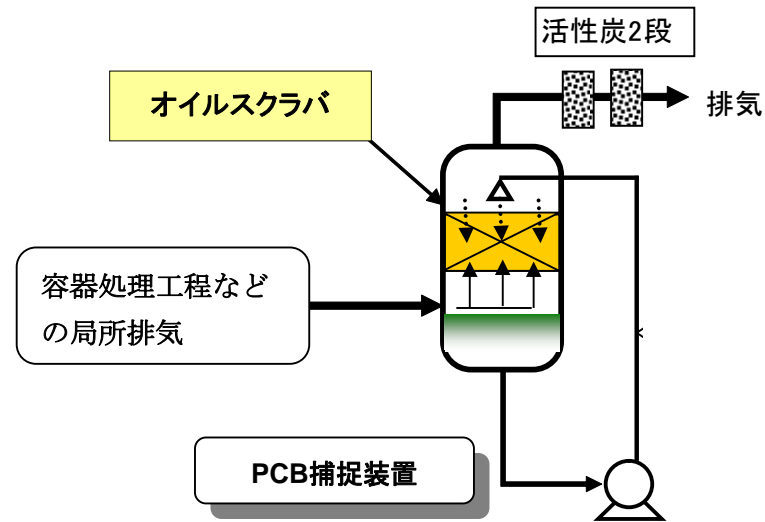
第一系統排気に係る活性炭性能調査 結果について

J E S C O
北海道 P C B 処理事業所

H 2 7 . 8 . 6

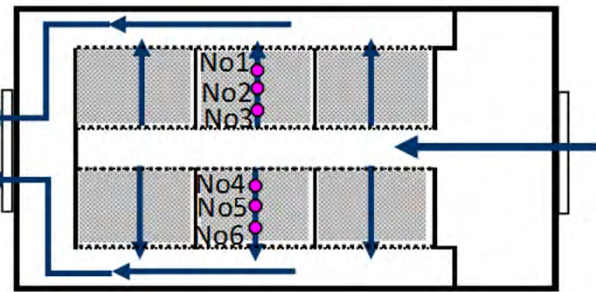
背景・目的

・ 排気の処理方法



排気はオイルスクラバーにて処理後、2段の活性炭装置を経由し施設外へ排出

・ 活性炭装置中の活性炭PCB吸着量



採取年月 単位	平成23年9月 mg/kg	平成24年9月 mg/kg
No.1 (下流) ↑	28	84
No.2 (中流) ↑	0.09	26
No.3 (上流) ↑	6.0	0.89
No.4 (上流) ↓	4.2	<0.05
No.5 (中流) ↓	22	32
No.6 (下流) ↓	22	53

下流

上流

下流

値は低いが
上流<下流
(逆転現象)

風速、オイルスクラバー液の影響？

・ 目的

○風速及びオイルスクラバー液の影響等による挙動の確認と原因調査を行い活性炭処理性能・安全性の確認

・ 内容

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験
2. 処理施設内の実機における調査

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

- 1.1. 試験条件
- 1.2. 試験装置の概要
- 1.3. 送気中（排気中）PCB濃度・組成
- 1.4 活性炭各層中PCB吸着量・組成

2. 処理施設内の実機における調査

- 2.1 試験条件
- 2.2 活性炭各槽中のPCB及びオイル吸着量
- 2.3 送気中のPCB及びオイル濃度
- 2.4 既存調査との比較

3. まとめ

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.1. 試験条件

調査目的	活性炭の初期状態	送気			試験名
		物質	濃度	風速	
活性炭各層の吸着量の確認	未吸着新品活性炭	PCB	0.01mg/ m ³ 程度	0.2m/s	Run1
				0.6m/s	Run2
PCBによる置換吸着量の確認	スクラバーオイル飽和（吸着）活性炭（上段のみ）	PCB	0.01mg/ m ³ 程度	0.2m/s	Run3
				0.6m/s	Run4
※ スクラバーオイルによる置換吸着量の確認	PCBを吸着させた活性炭(上段のみ)	スクラバーオイル	0.01mg/ m ³ 程度	0.2m/s	Run 5
				0.6m/s	Run 6

PCB等を含んだ気体を30日間送気（30度程度）

○活性炭各段のPCB吸着量を測定

（上段、中段、下段の上層部、中層部、下層部 計9箇所）

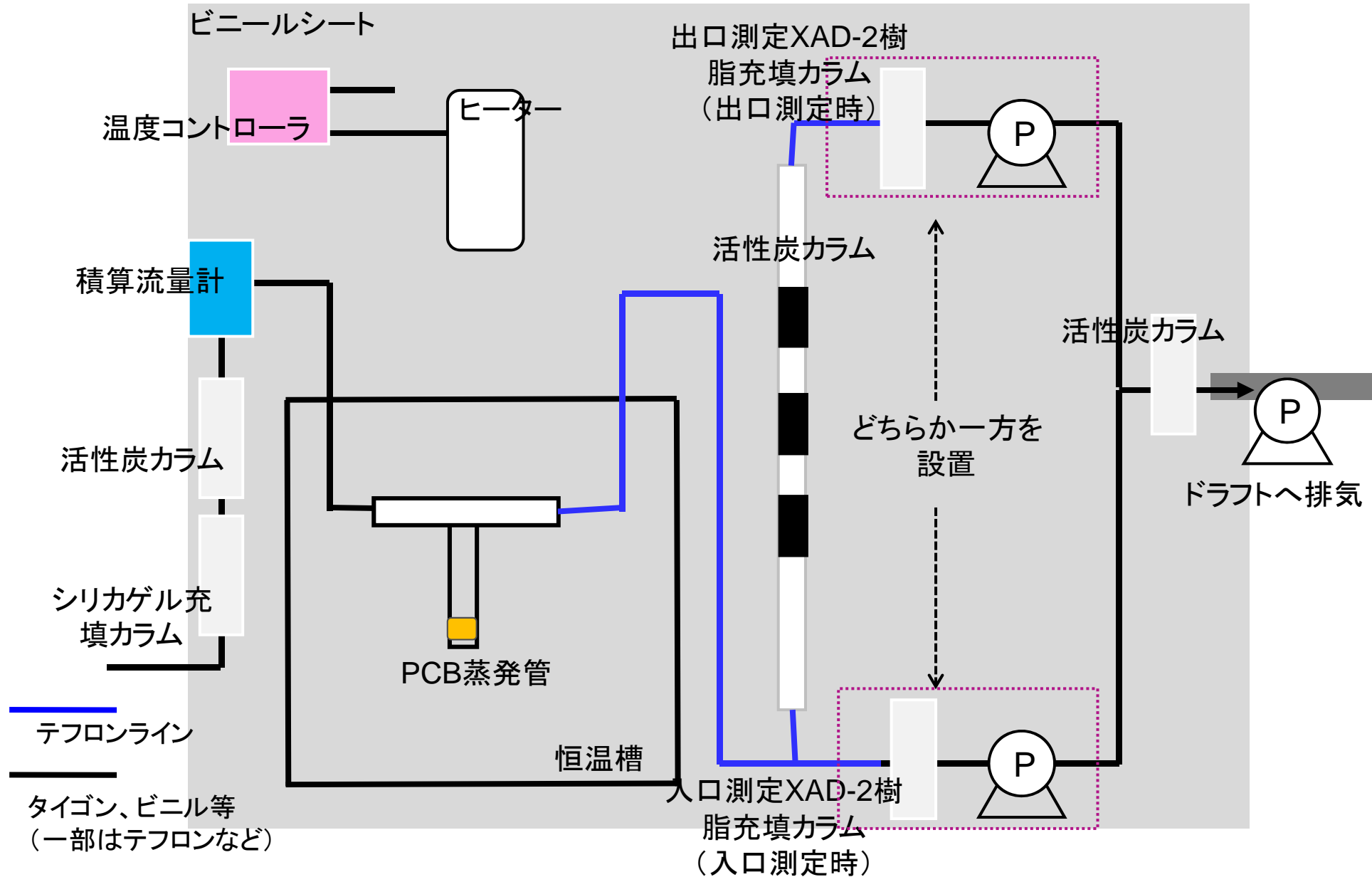
○活性炭入口の送気中PCB濃度、活性炭出口の送気中PCB濃度を測定

○同一の設定条件下の実証試験をそれぞれ2回実施

※スクラバーオイルによる置換吸着量の確認(Run5,6) は、スクラバーオイルが気化せず送気ができなかつたため実験を中止した⇒ 結果を補足し検証することを目的として、2, 処理施設内の実機における状況を調査した

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

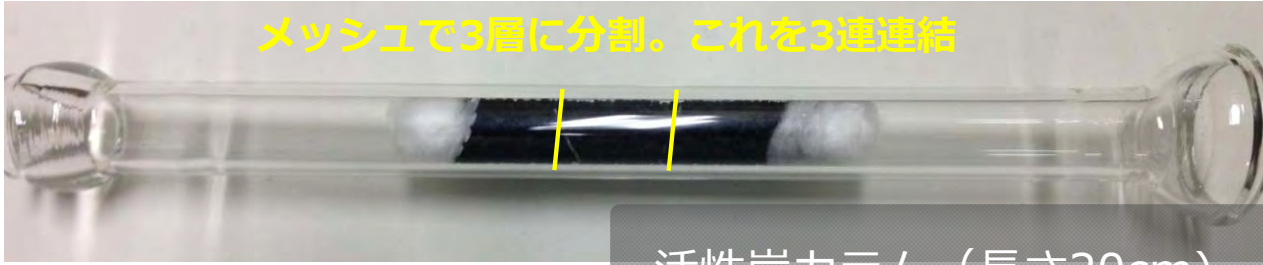
1.2. 試験装置の概要



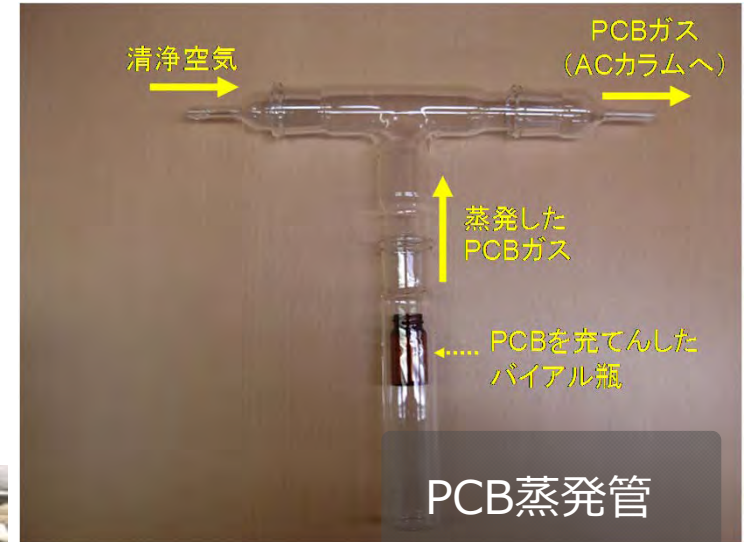
1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.2. 試験装置の概要(各部の写真)

メッシュで3層に分割。これを3連連結



活性炭カラム (長さ20cm)



PCB蒸発管



活性炭カラム 連結状況



PCB蒸発管 設置状況



XAD樹脂充填カラム 設置状況

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.3. 送気中PCB濃度の結果

種別	風速	Run番号	入口送気中 PCB濃度 平均 *1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	出口送気中 PCB濃度 平均 *2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	出口送気中 / 入口送気中
活性炭各層の吸着量の確認 (未吸着の活性炭に送気)	0.2m/s	Run1 N-1	8.8	0.0067	0.08%
		Run1 N-2	107.5	0.088	0.08%
	0.6m/s	Run2 N-1	4.9	0.0013	0.03%
		Run2 N-2	14.2	0.033	0.24%
PCBによる置換吸着量の確認 (スクラバーオイルで飽和した活性炭に送気)	0.2m/s	Run3 N-1	21.5	0.036	0.17%
		Run3 N-2	109.3	0.39	0.36%
	0.6m/s	Run4 N-1	12.8	0.035	0.27%
		Run4 N-2	14.5	0.026	0.18%

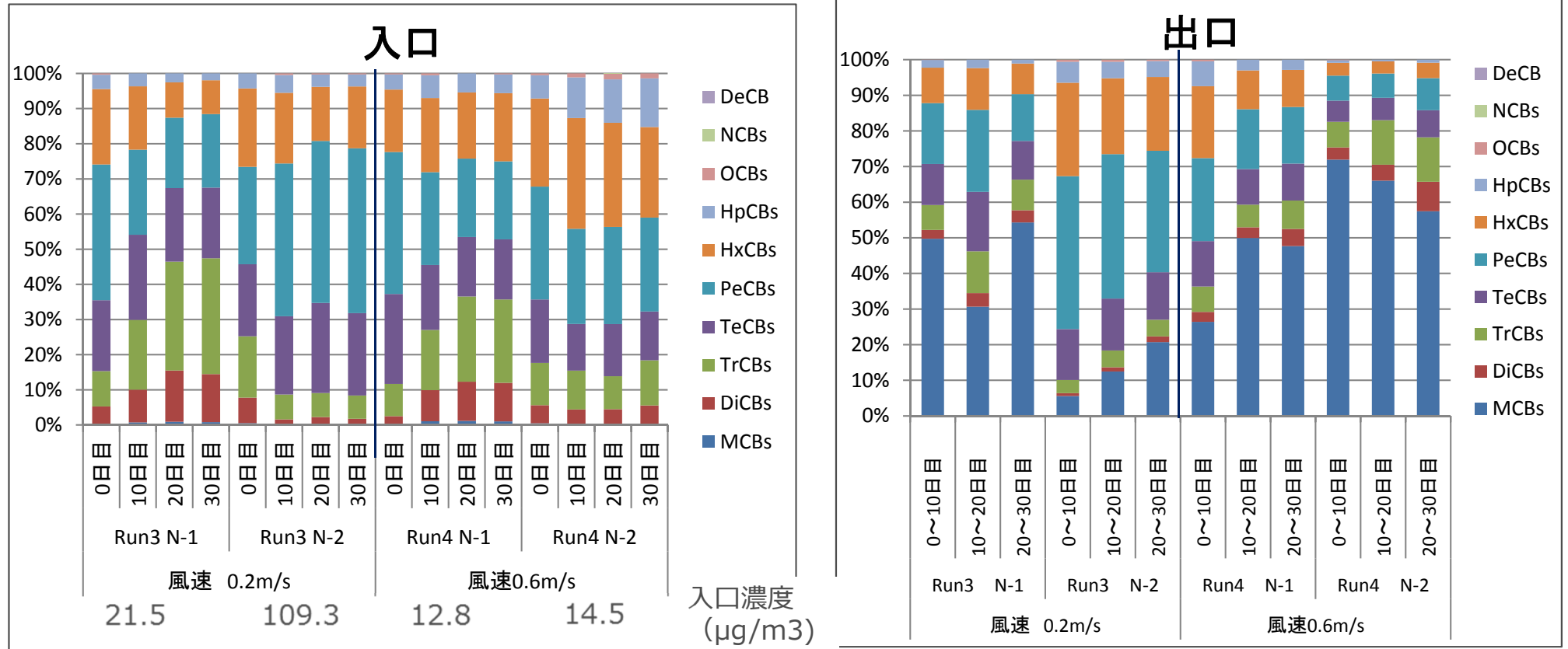
*1: 0, 10, 20, 30日目のPCB濃度の平均

*2: 0~10, 10~20, 20~30日目のPCB濃度の平均

- ・ 出口送気中のPCB濃度は、入口送気中と比較して非常に低い
- ・ スクラバーオイルで飽和した活性炭の方が、出口送気中へのPCBの移行割合が大きい

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

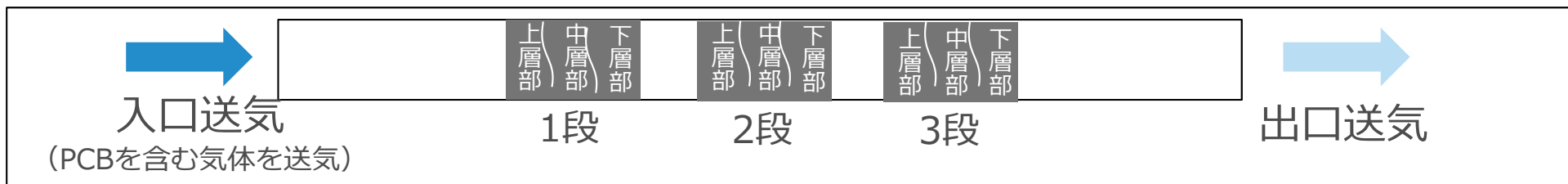
1.3. 送気中PCB濃度の結果(同族体組成) (スクラバーオイル飽和活性炭へ送気)



・ 出口送気中のPCBは、特に低塩素化体 (MCBs) の割合が高い

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.4. 活性炭各層中PCB吸着量の結果

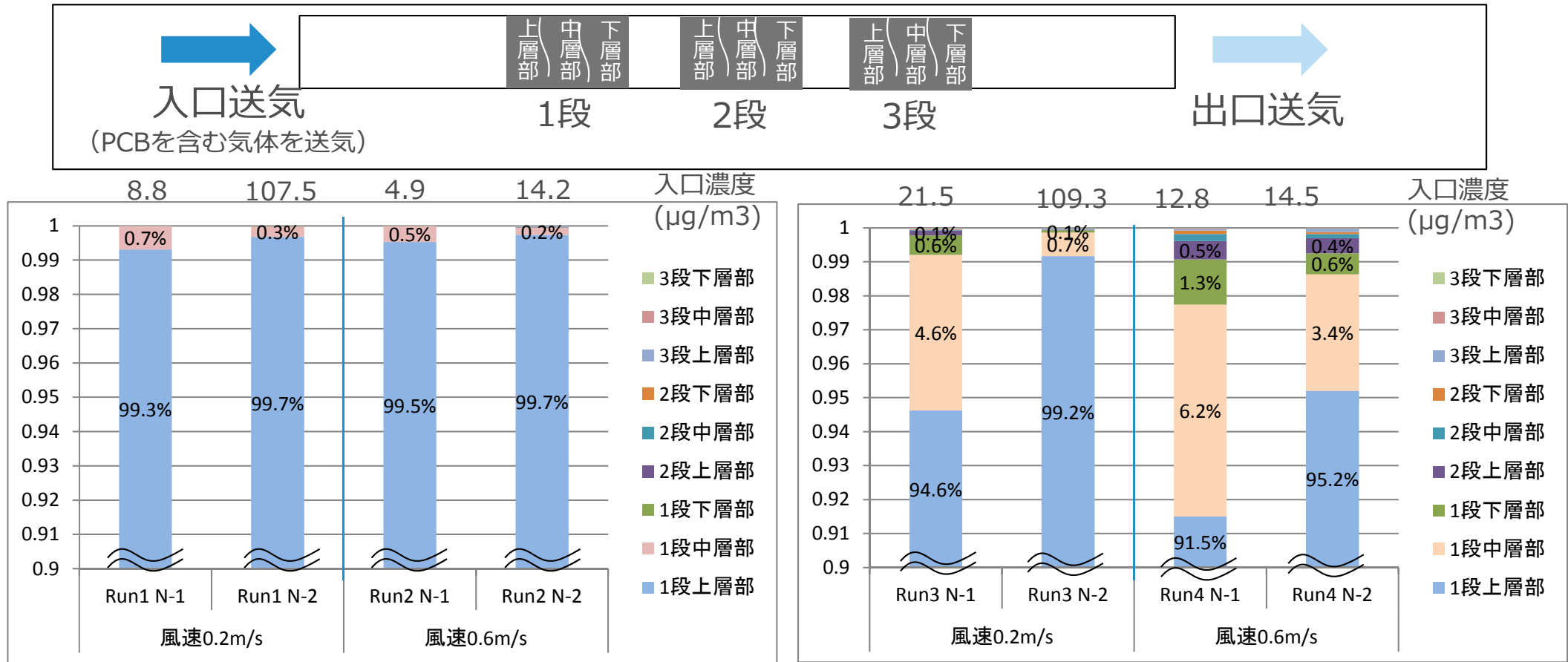


種別	風速	Run番号	活性炭中PCB量 (μg/約1g-活性炭)								
			1段上層部	1段中層部	1段下層部	2段上層部	2段中層部	2段下層部	3段上層部	3段中層部	3段下層部
活性炭各層の吸着量の確認 (未吸着の活性炭に送気)	0.2 m/s	Run1 N-1	450	3.1	0.009	0.011	<0.008	<0.008	(0.001)	(0.001)	(0.001)
		Run1 N-2	4300	13	0.031	0.54	(0.002)	(0.002)	0.40	(0.001)	(0.001)
	0.6 m/s	Run2 N-1	600	2.8	0.033	0.030	<0.008	<0.008	0.0088	(0.008)	(0.002)
		Run2 N-2	2200	4.7	0.093	0.12	(0.004)	(0.004)	1.0	(0.005)	(0.004)
PCBによる置換吸着量の確認 (スクラバーオイルで飽和した活性炭に送気)	0.2 m/s	Run3 N-1	310	15	1.9	0.45	0.056	0.044	0.065	0.037	0.067
		Run3 N-2	2300	16	1.6	0.25	0.047	0.075	1.1	0.047	0.16
	0.6 m/s	Run4 N-1	440	30	6.4	2.6	1.0	0.49	0.23	0.096	0.058
		Run4 N-2	1000	36	6.5	4.7	1.3	0.57	1.1	0.16	0.075

・着色部は逆転（前段の下層部よりも後段の上層部の方がPCB濃度が高い）現象が確認された

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.3. 活性炭各層中PCB吸着量の結果



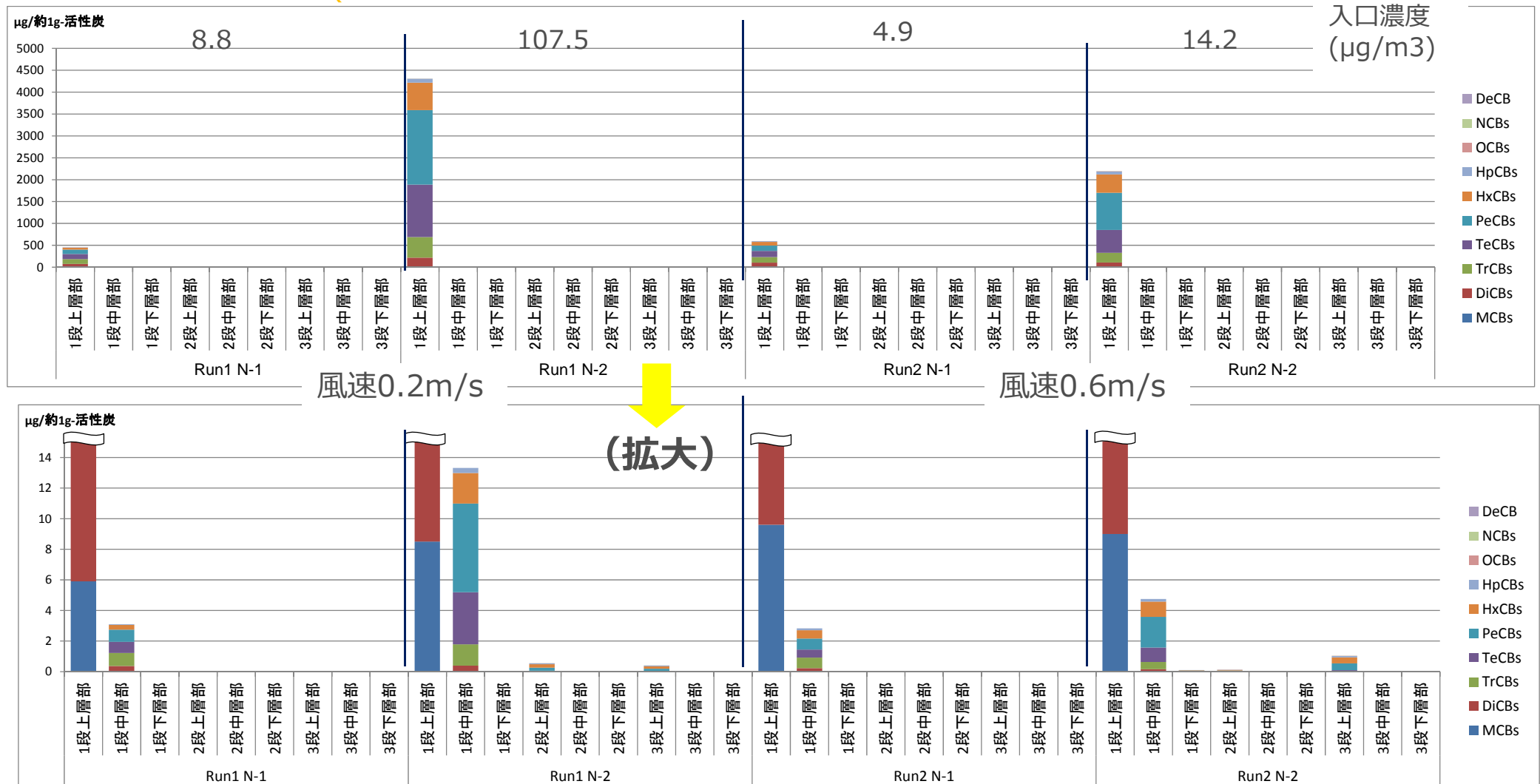
活性炭各層の吸着量の確認 (Run1,2)
(未吸着の活性炭に送気)

PCBによる置換吸着量の確認 (Run3,4)
(スクラバーオイルで飽和した活性炭に送気)

- ・ 大部分が1段目上層部にトラップされる
- ・ スクラバーオイルで飽和した活性炭 (右図) では、PCBが活性炭の後段へと移行しやすい
- ・ スクラバーオイルで飽和した活性炭 (右図) では、風速が速い方が、PCBが後段に移行しやすい

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.4. 活性炭各層中(新品活性炭) PCB吸着量の結果 (PCB同族体組成)

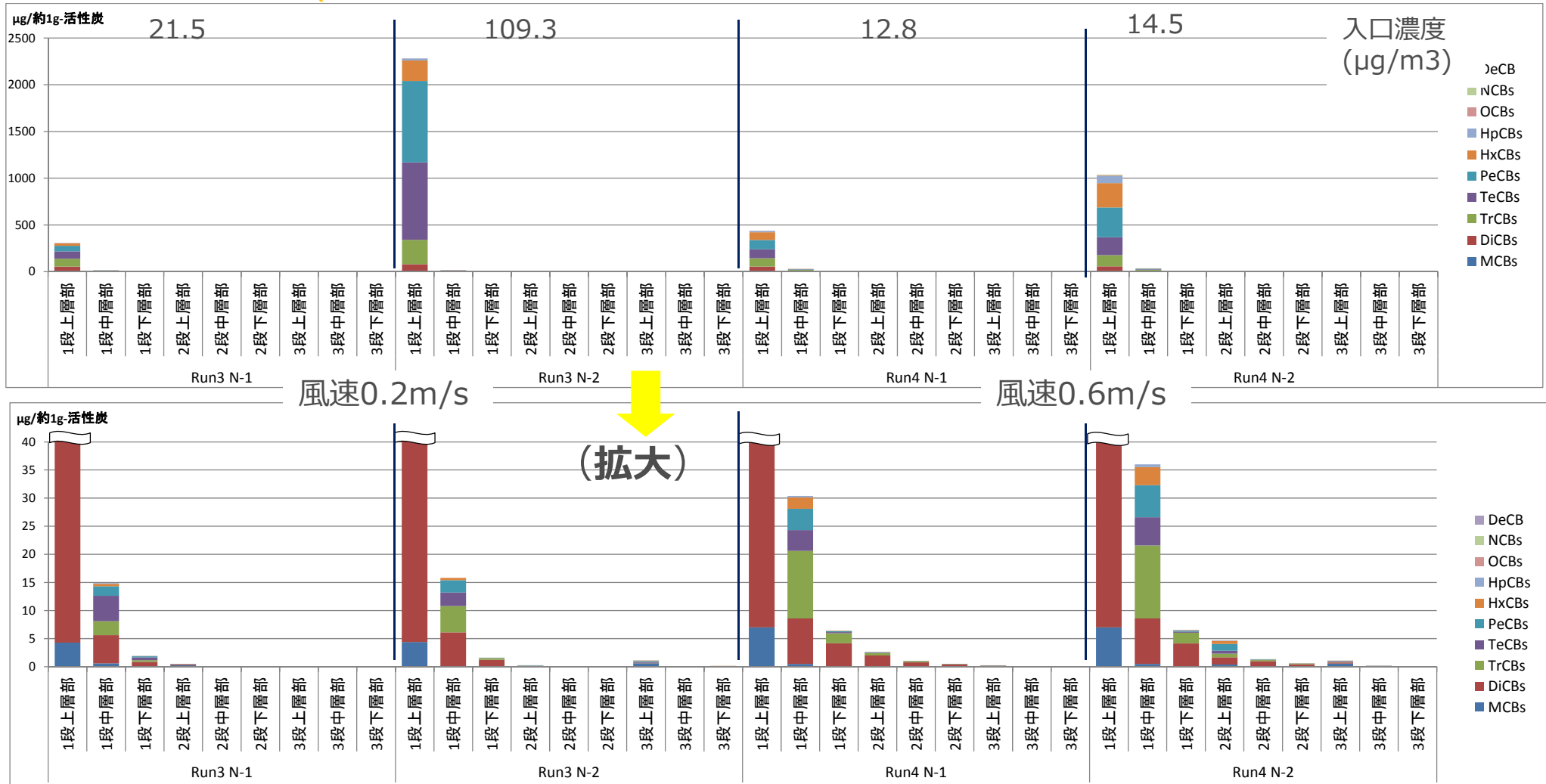


活性炭各層の吸着量の確認試験 (Run1,2) における活性炭中のPCB濃度

- ・ 大部分が1段目上層部にトラップされる
- ・ 後段に移行しているのは主に低塩素化体
- ・ 風速が大きい方が低塩素化体の割合も大きい

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.4. 活性炭各層中(スクラバーオイル飽和) PCB吸着量の結果 (PCB同族体組成)

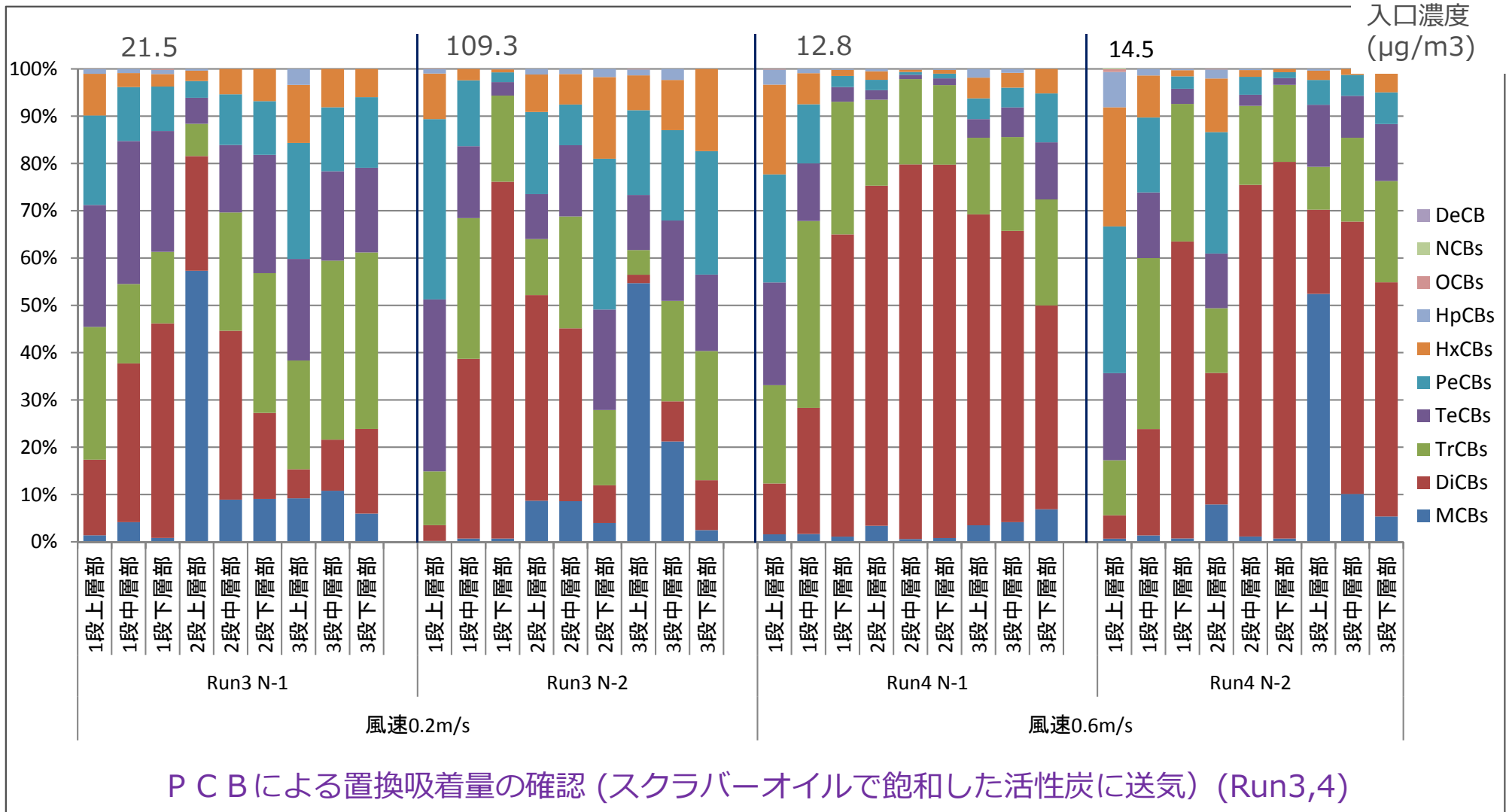


PCBによる置換吸着量の確認試験(Run3,4)における活性炭中のPCB濃度

- ・ 大部分が1段目上層部にトラップされる
- ・ 後段に移行しているのは主に低塩素化体、風速が大きい方が低塩素化体の割合も大きい
- ・ スクラバーオイルで飽和した活性炭（右図）では、PCBが活性炭の後段へと移行しやすい

1. 実験室内におけるカラムを用いた実証試験

1.4. 活性炭各層中 (スクラバーオイル飽和) PCB吸着量の結果 (PCB同族体組成)

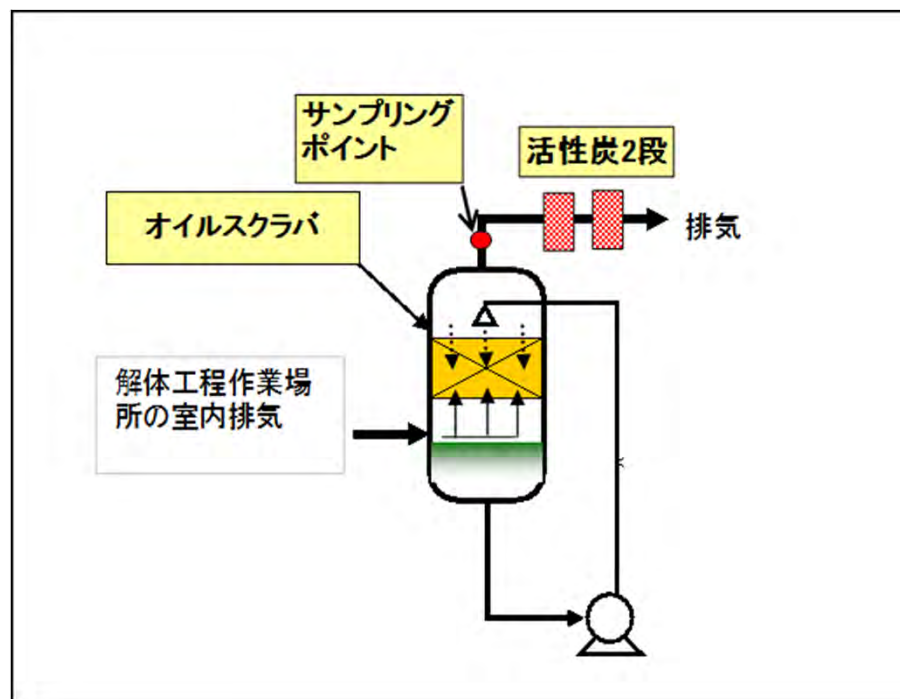


- ・ 後段に移行しているのは主に低塩素化体
- ・ 風速が大きい方が低塩素化体の割合も大きい

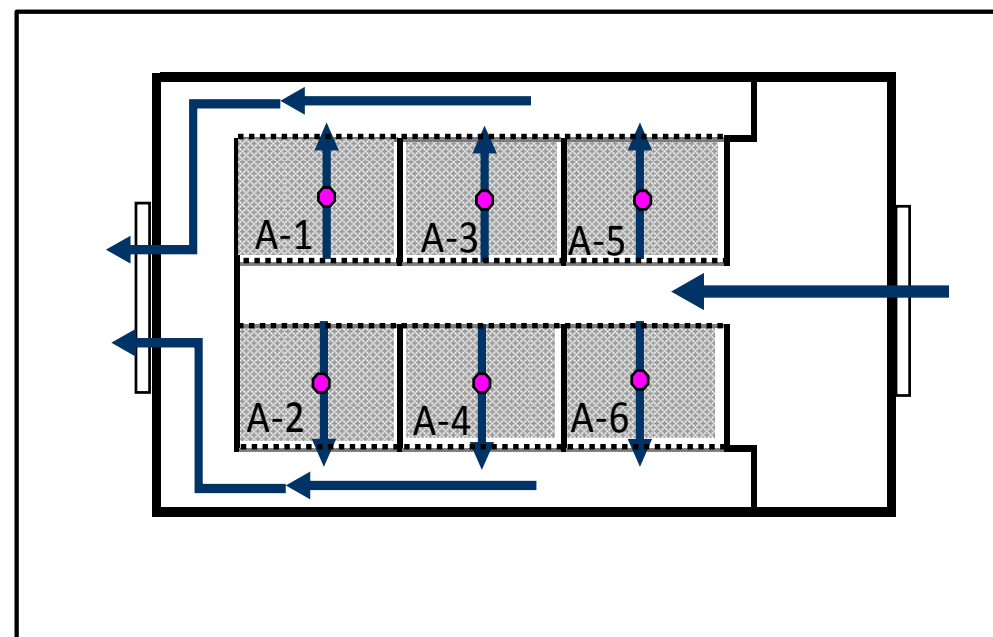
2.1. 試験条件

- ・ 目的：実機におけるオイルスクラバー（活性炭層の前段にある排気処理装置）
オイルのPCB吸着への影響調査
- ・ サンプルングポイント

オイルスクラバー出口排気



活性炭



操業中で実機を停止しての採取ができないため平成26年9月に採取し保管していた活性炭中のPCB濃度を測定(A1-A6)

- ・ 測定項目：
PCB、スクラバーオイル(油分)
通常の運転条件下で2回測定

2. 処理施設内の実機における調査

2.2. 送気中のPCB及びオイルの濃度（スクラバー出口排気＝活性炭入口）

種別		1日目	2日目
採取日時		平成27年3月4日 11:30-14:40	平成27年3月5日 10:15-13:20
PCB濃度	μg/m ³	1.3	1.3
スクラバーオイル (油分)	μg/m ³	7000	4000

(参考) 協定値
(活性炭出口PCB濃度)
1.0 μg/m³)

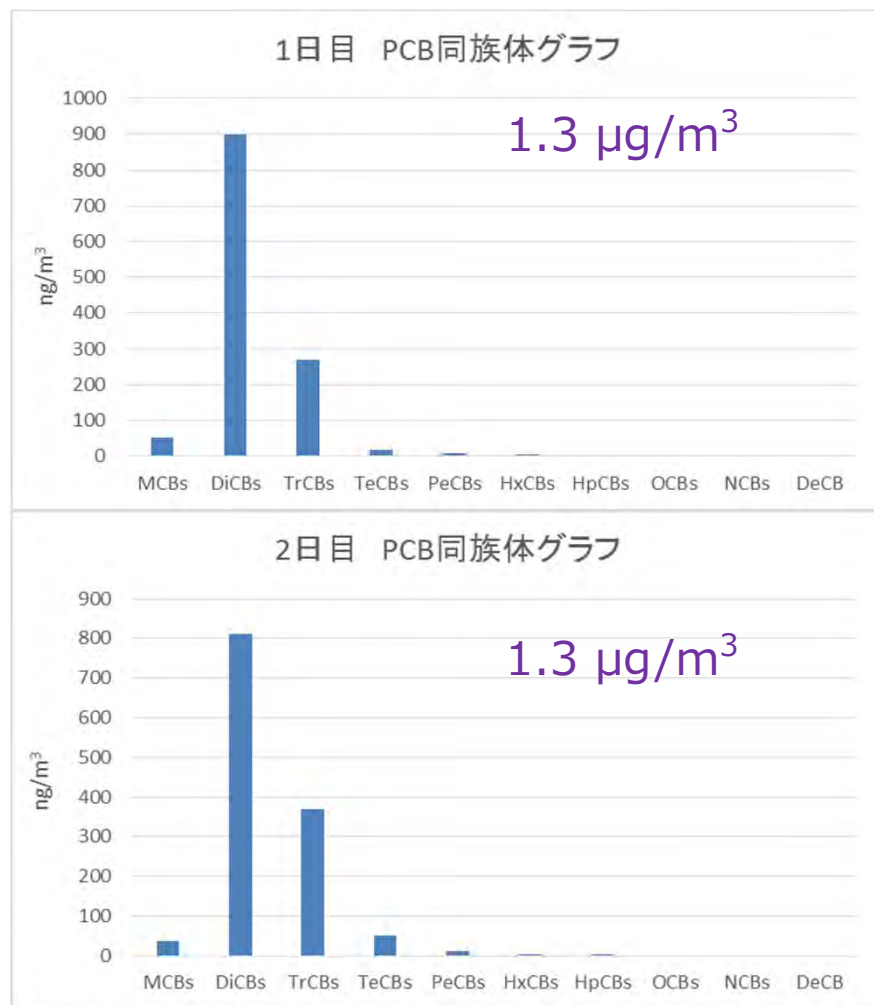
2.3. 活性炭各層中のPCB及びオイル吸着量

種別		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
PCB濃度	μg/g	100	150	81	20	140	110
スクラバーオイル (油分)	μg/g	4000	8000	2000	1000	5000	4000

(参考) 設計上平衡
吸着量47000μg/g

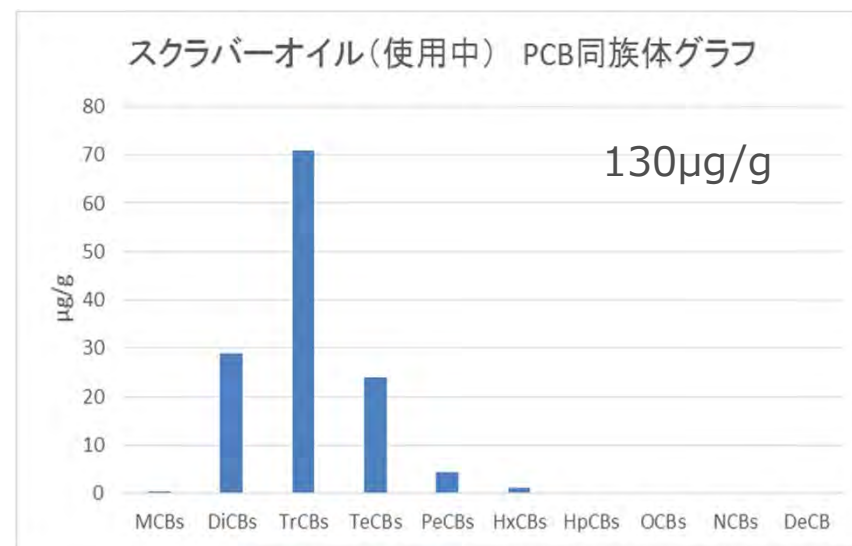
2. 処理施設内の実機における調査

2,2スクラバー出口排気PCB同族体



2塩素化体にピーク
活性炭中と同様の同族体組成
(やや3塩素化体の比率は低い)

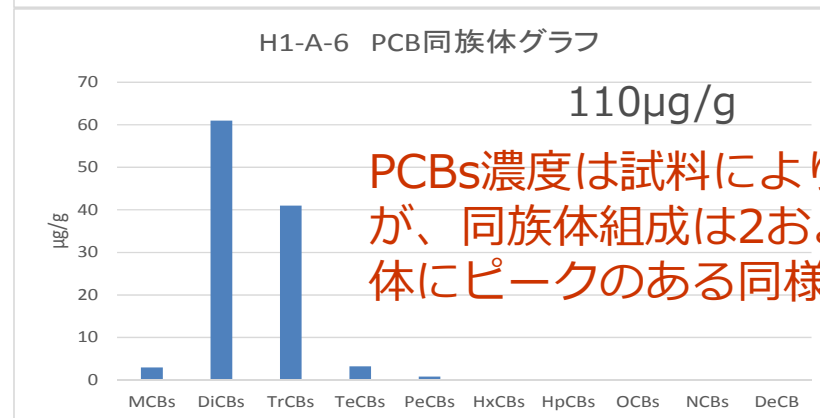
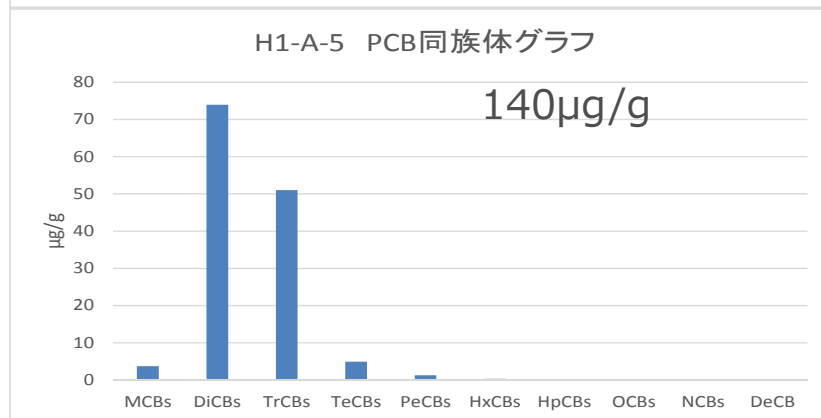
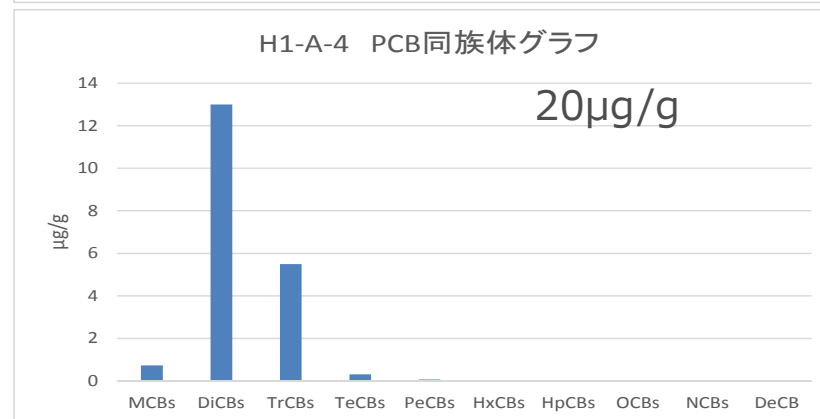
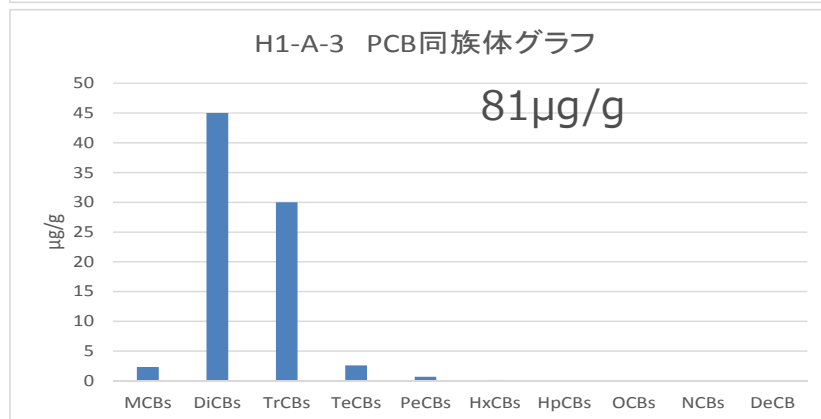
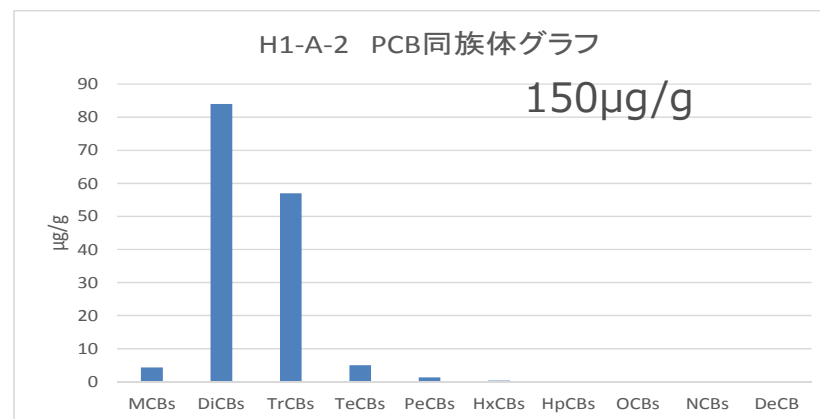
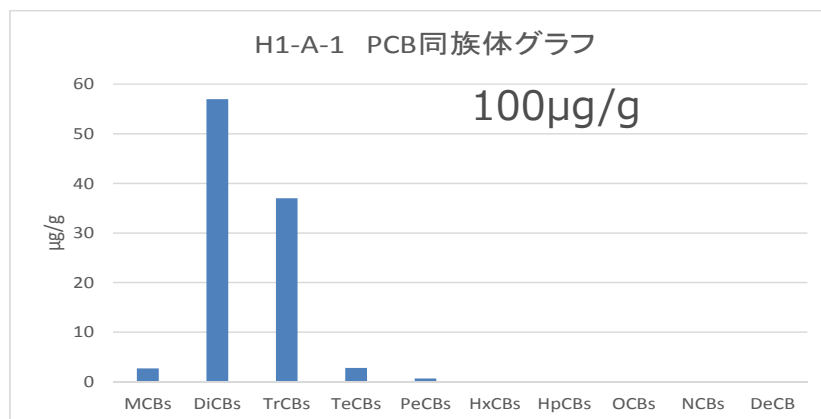
スクラバーオイル（使用中）（参考）



スクラバーオイル中では、3塩素化体にピークのある同族体組成であり、オイルスクラバー出口ガス及び活性炭中の組成とは異なっている。
オイルスクラバーでトラップされたPCBから蒸気圧（蒸気になろうとする力）の高い低塩素化体は気相に移行しやすいため、オイルスクラバー出口ガス及び活性炭中において、低塩素化体の割合が相対的に高くなったものと考えられる。

2. 処理施設内の実機における調査

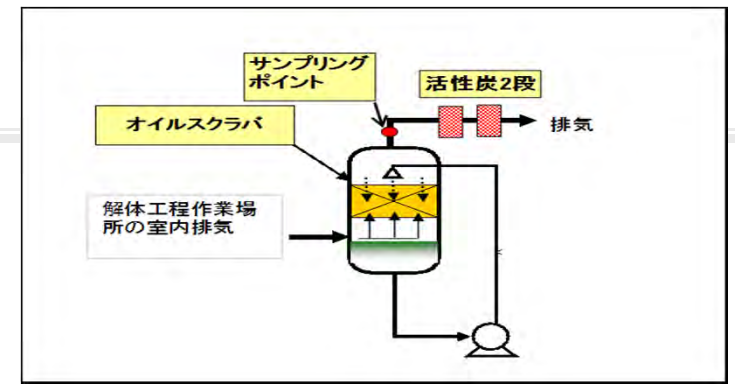
2,3活性炭各層のPCB同族体



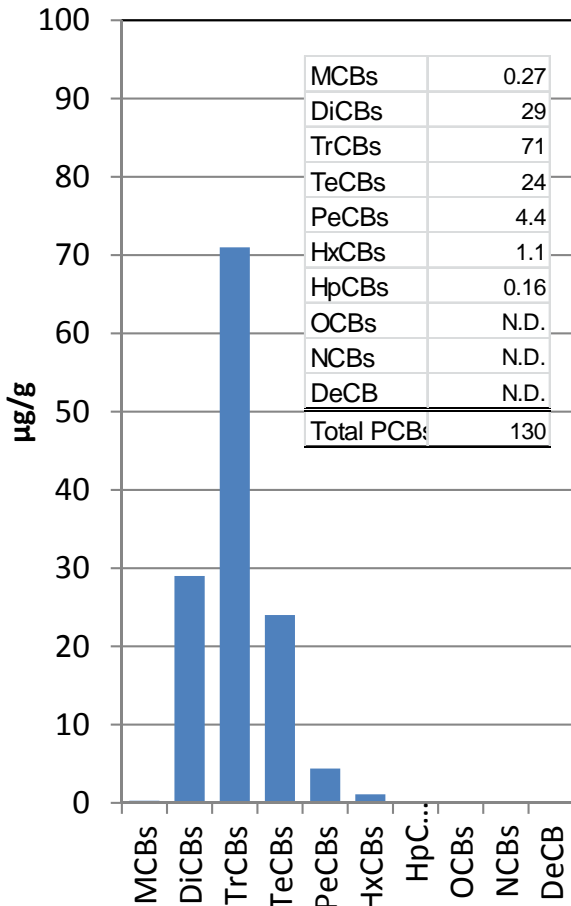
PCBs濃度は試料により差があったが、同族体組成は2および3塩素化体にピークのある同様のパターン

2. 処理施設内の実機における調査

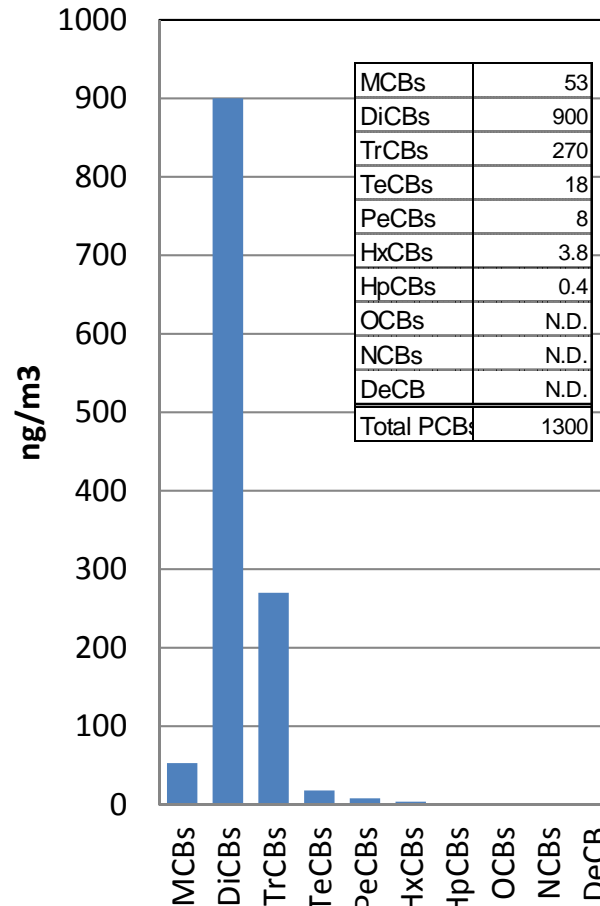
状態推移まとめ



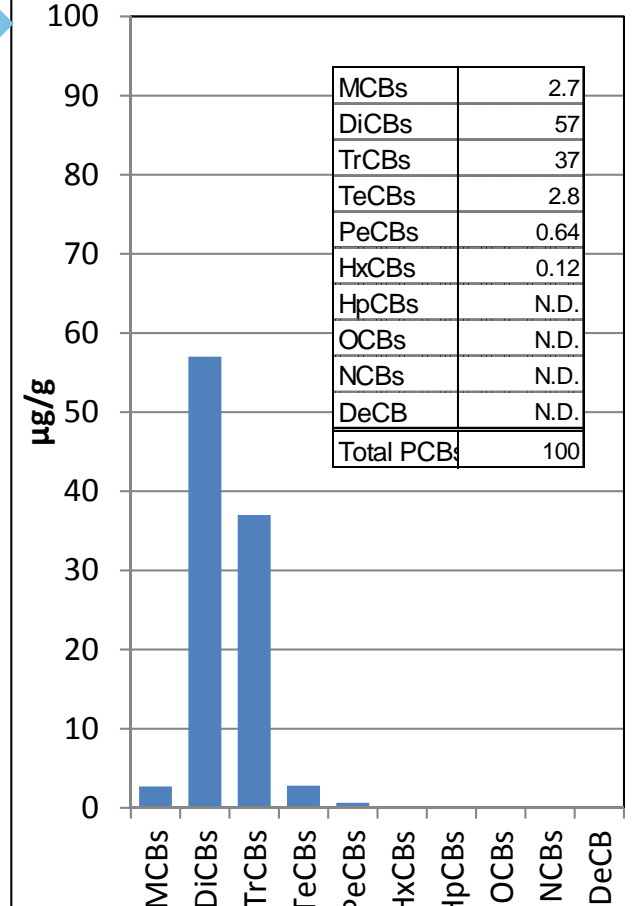
■ スクラバーオイル 使用後(第1オイルスクラバ)



オイルスクラバー出口ガス
1日目



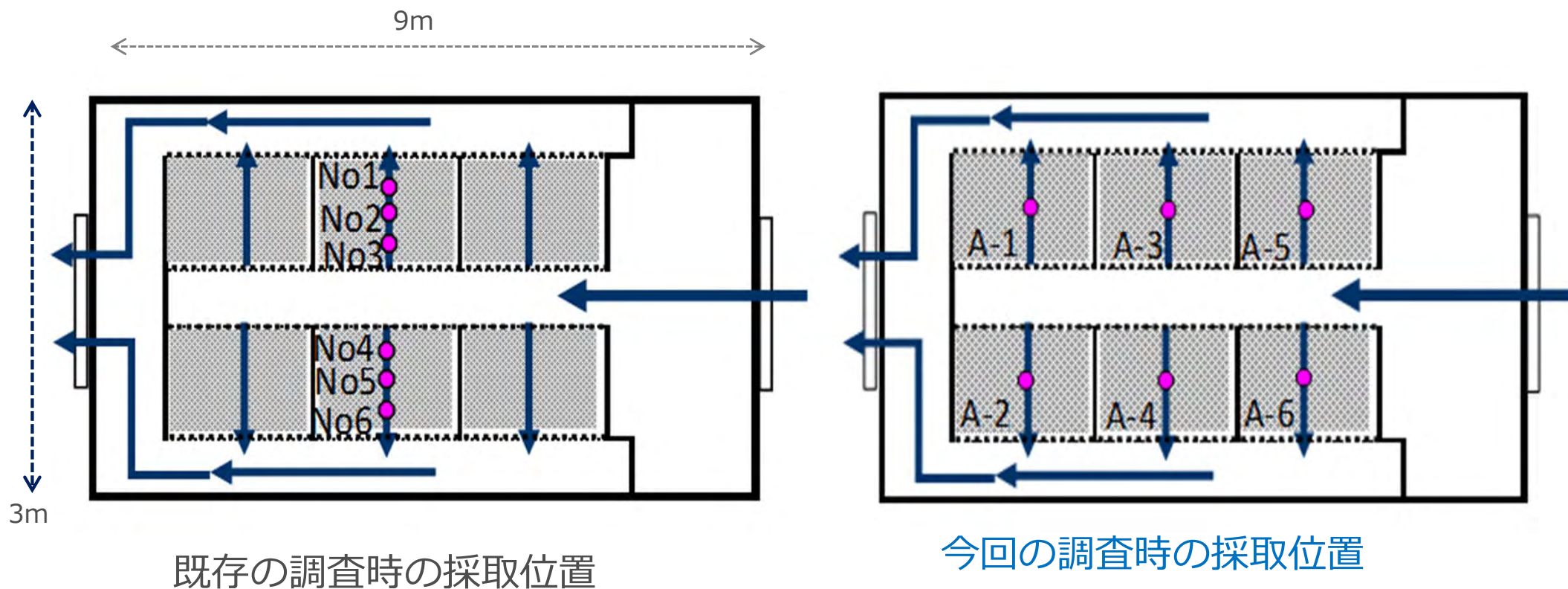
■ 活性炭 H1-A-1



2. 処理施設内の実機における調査

2,4既存調査との比較

- 既存の調査時の採取位置(左図)及び今回の調査時の採取位置(右図)



操業中で実機を停止しての採取ができないため平成26年9月に採取し保管していた活性炭中のPCB濃度を測定(A1-A6)

2. 処理施設内の実機における調査

2.4 既存の調査結果との比較（活性炭各層のTotal PCBs測定結果）

既存の調査結果		
採取年月	平成23年9月	平成24年9月
試料名	単位 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)	単位 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)
No.1 (下流) ↑	27.9	84
No.2 (中流) ↑	0.09	26
No.3 (上流) ↑	6.00	0.89
No.4 (上流) ↓	4.17	<0.05
No.5 (中流) ↓	22.2	32
No.6 (下流) ↓	21.9	53
平均	13.7	33

今回の調査結果	
採取年月	平成26年9月
試料名	単位 mg/kg ($\mu\text{g/g}$)
H1-A-1	100
H1-A-2	150
H1-A-3	81
H1-A-4	20
H1-A-5	140
H1-A-6	110
平均	100

近2力年の第一系統排気出口PCB濃度(JESCO)

	5月	8月	11月	2月
25年度	0.0066	0.017	0.0091	0.0072
26年度	0.0041	0.012	0.0052	0.0042

今回の結果は、上下流の相違を確認することはできないが、濃度としては既存の調査結果よりもやや高めであった。

協定値 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

3. まとめ

- ・活性炭の吸着能力は十分認められる
 - ・大部分が活性炭の1段目上層部にトラップされる
- ・風速（空搭速度）が速い方が、P C Bが後段に移行しやすい
 - ・風の流れが変わる活性炭層では微量であるが吸着量の逆転が生じている。
- ・スクラバーオイルで飽和した活性炭では、さらにP C Bが活性炭の後段へと移行しやすい。
 - ・これは、一部のP C Bは活性炭表面のスクラバーオイルに溶解し、蒸気圧の高い低塩素化体はスクラバーオイルから通気により優先的に気相に移行して、活性炭の後段に移行した可能性が考えられる。
- ・実機においても、活性炭層にオイルスクラバーオイルが入り込む場合には、活性炭の吸着性能の低下やオイルからの脱着により、蒸気圧の高い低塩素化体のP C Bが活性炭層から離脱し、後段に移行する可能性が高いことが示唆される。
 - ・実機においても、風の流れに変化は生じることから活性炭層内での吸着量の差異が生じることが示唆される。
- ・従来から実機におけるモニタリング結果は問題のないP C B濃度であるが、入口濃度・活性炭層内濃度等に変動は生じるので、引き続きスクラバー液濃度管理・活性炭の交換及びオフライン・オンラインモニタリング等により、施設の安全性を確認していく。

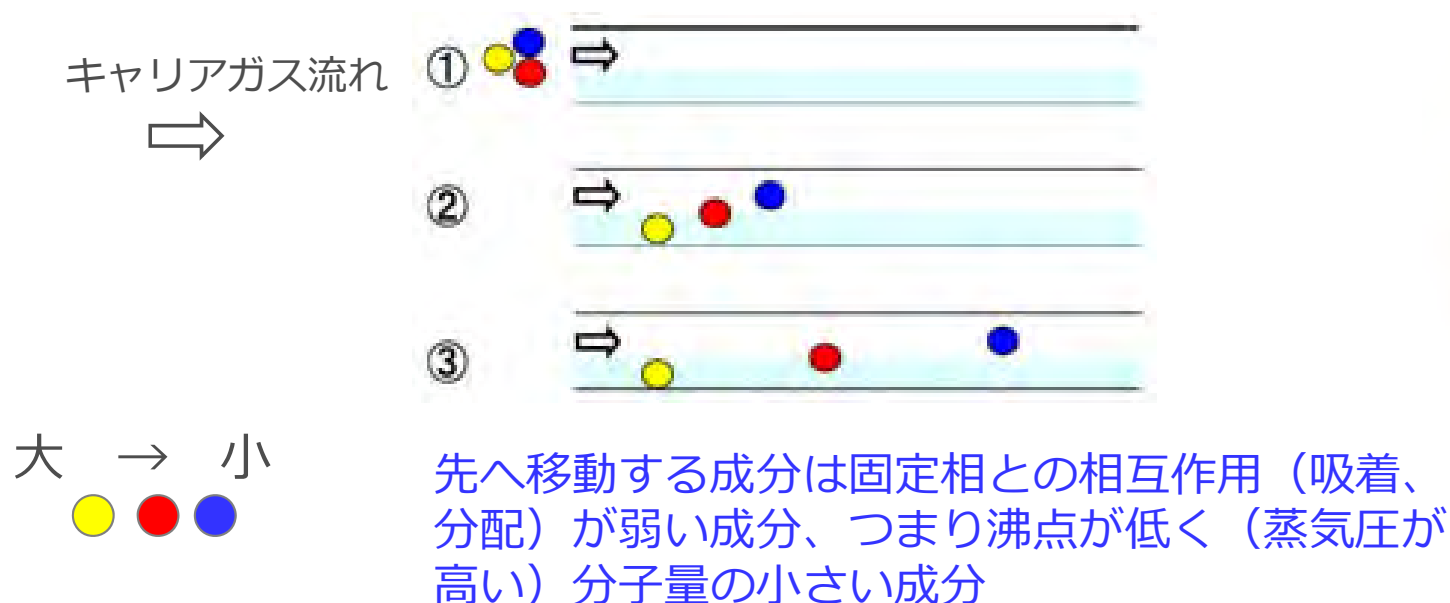
(補足) ガスクロマトグラフィーについて

移動相を気体とし、試料を移動相とともにカラムの中に流し、固定相の相互作用（吸着・分配）によって分離する方法

ガスクロマトグラフィーで分析できるための条件として、試料成分が移動相の気体中で移動できるものでなければなりません。気体中で移動できるものとは気体そのものか、温度をかけることによって揮発して気体になり得るものです。

分離のしくみ

試料注入部で気化した試料混合物は、キャリアガスによって運ばれ、カラム内に入ります。カラム中では試料成分とカラム中の固定相との相互作用（吸着、分配）により、各成分が選択的に遅延することにより検出器までの到達時間に差が現れて分離が達成されます。



ガスクロマトグラフ
分析装置

091128XP1004

PCBは209の異性体がある

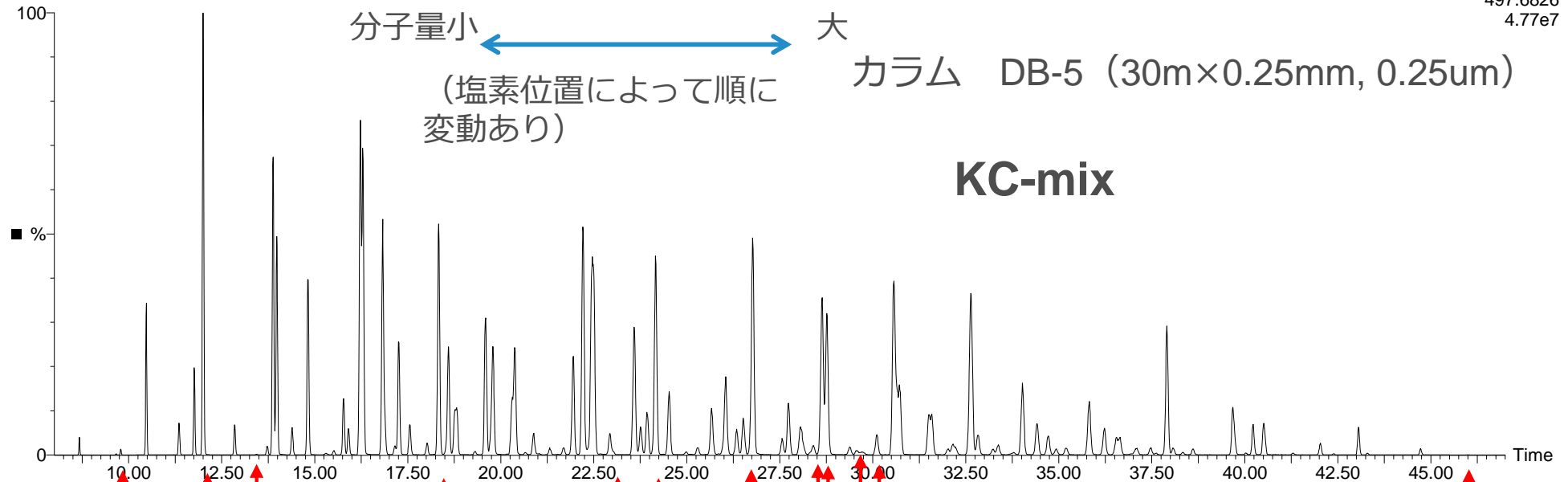
6: Voltage SIR 6 Channels EI+
497.6826
4.77e7

分子量小 ← → 大

(塩素位置によって順に
変動あり)

カラム DB-5 (30m×0.25mm, 0.25um)

KC-mix

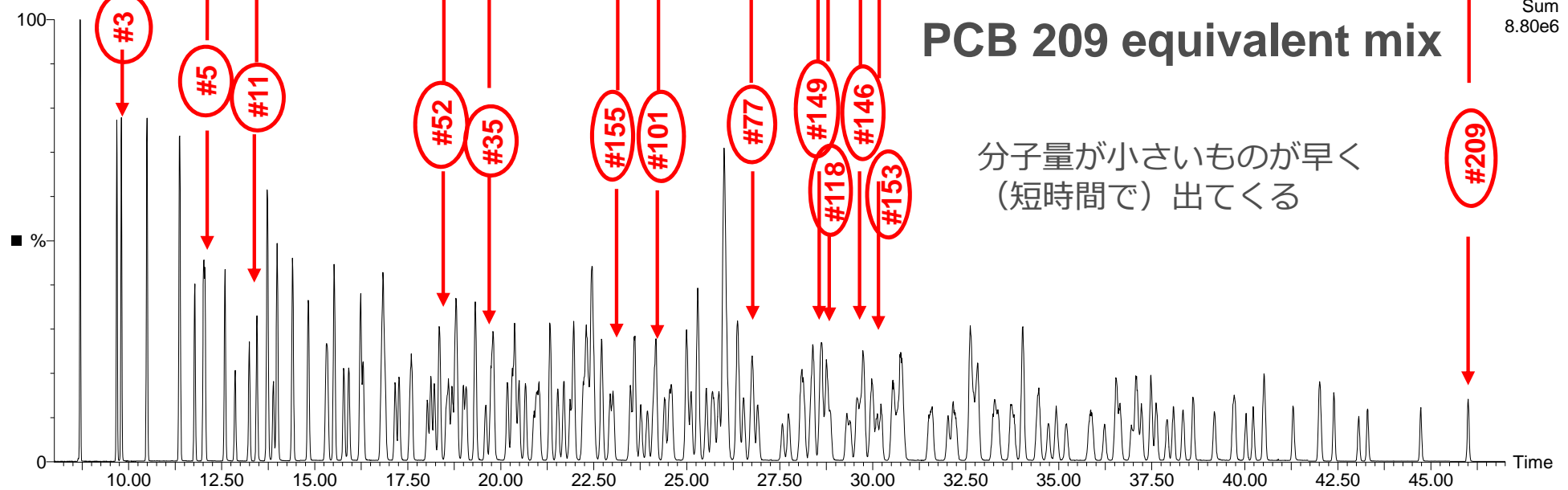


091128XP1001

4: Voltage SIR 16 Channels EI+
Sum
8.80e6

PCB 209 equivalent mix

分子量が小さいものが早く
(短時間で) 出てくる



GC-HRMS分析によるPCBのクロマトグラム