

# 水素化脱塩素精製法（HDR プロセス）による微量 PCB 汚染絶縁油処理

## Treatment of Insulating Oil Containing Very Small Amounts of PCBs by Hydro Dechlorination and Refining (HDR) Process

—絶縁油再生リサイクルプロセスの実証—



小倉正裕\*  
Masahiro Ogura



箕輪 元\*\*  
Hajime Minowa



大開健司\*\*\*  
Kenji Ohiraki

水素化脱塩素精製法（HDR プロセス）は、水素とスカベンジャー（生成する塩の捕捉剤）による触媒脱塩素化に基づく技術である。2009年5月、オーストラリアのヤング市にある20 m<sup>3</sup>/d 商用施設において、微量 PCB 汚染絶縁油処理の実証試験をおこなった。処理油、排ガスおよび廃アルカリ中の PCB およびダイオキシン類は、日本の基準値を十分に下回った。試験前、試験中、試験後における環境大気および作業環境中の PCB、ダイオキシン類についても日本の基準値を満足した。HDR プロセスは効果的かつ安全な PCB 分解処理システムであることが確認された。

Hydro Dechlorination and Refining (HDR) process is based on catalytic dechlorination with hydrogen and scavenger. In May 2009, the verification tests of insulating oil containing very small amount of PCBs were executed at 20 m<sup>3</sup>/d commercial plant at the Young site in Australia. Test results showed that the content of PCBs and dioxins in product oil, flue gas and waste alkali were substantially less than the Japanese regulations. Before, during, and after the tests, PCBs and dioxins in atmospheric environment and working environment were also sufficiently less than the Japanese regulations. Consequently it is confirmed that HDR process is an effective and safe treatment system for low concentration PCBs destruction in insulating oil.

### Key Words :

PCB（ポリ塩化ビフェニル）	Polychlorinated Biphenyl
水素化	Hydration
脱塩素化	Dechlorination
触媒	Catalyst

### 【セールスポイント】

微量 PCB 汚染油をバージングレードと同等のクリーンな絶縁油に再生し、3R の推進、CO<sub>2</sub> 削減および化学物質リスクの低減に貢献する低コスト・低環境負荷なプロセスである。

## まえがき

PCB (Polychlorinated Biphenyl) は化学的に安定で金属腐食性が無く、耐熱性、電気絶縁性に優れることから、トランス、コンデンサ等の絶縁油、熱媒などに使用されてきたが、その毒性が明らかとなり、適正処理が求められている。<sup>1)</sup> 日本国内では、大量保管者である各電力会社等による自社処理および日本環境安全事業株式会社 (JESCO) による国内5箇所 (北九州、豊田、東京、大阪、北海道) での広域処理がおこなわれている。<sup>2)</sup>

しかし、2002年に日本電機工業会の調査で、PCB を使用していないはずの電気機器等に非意図的に微量の PCB が混入したものがあることが新たに判明した。その量は、トランス等約120万台、OF ケーブル約1 400 km と推計されている。<sup>3)</sup> 環境省は、2006年3月から2009年3月にかけて国内9施設において、高温焼却法による微量 PCB 汚染廃棄物の処理試験を実施しており<sup>4)</sup>、2009年11月に「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」施行規則の一部を改正し、環境省の個別認定による焼却処理を認めることとした。<sup>5)</sup> しかし、微量 PCB 汚染物の量は上述のとおり非常に多く、汚染容器の処理を含めた処理体制の整備が課題となっている。

本報では、これら微量 PCB 汚染油の処理技術として、水素化脱塩素精製法 (Hydro Dechlorination and Refining Process, HDR プロセス) による PCB 無害化および劣化絶縁油の再生を検討した結果を報告する。HDR 法では、PCB の無害化のみならず、新油と同等の性状を有するクリーンな絶縁油に再生することが可能であり、3R の推進、温室効果ガスの削減および化学物質リスクの低減に大きく貢献する

ことが期待される。

## 1. HDR 法の概要

### 1.1 無害化の基本原則

本法の基本原則は、触媒存在下で PCB 汚染絶縁油に水素ガス、スカベンジャーを加え、約300~320℃、約3.4 MPa で脱塩素化分解する無害化処理方法である。図1に示すように、主な反応生成物は、ビフェニルおよびスカベンジャー塩 (塩化アンモニウム等) である。

反応時には、絶縁油中に含まれる窒素や硫黄は、アンモニアや硫化水素に転換される。また、油の経年劣化による酸化物も水素化され、酸素は水となる。この水素化生成油を洗浄水および苛性ソーダで洗浄することにより、新油と同等のクリーンな油に再生することができる。また、触媒存在下での水素による脱塩素化反応であり、ダイオキシン類等の副生成がない。

### 1.2 技術の特長

本技術は、CSIRO (Common Scientific and Industrial Research Organisation, オーストラリア科学産業研究機構) と Transgrid (ニューサウスウェールズ (以下、NSW) 州政府が経営する送電会社) が、ナフサ水素化反応技術を応用して開発した技術であり、オーストラリアおよびアメリカ合衆国において、Hydrodec 社が経営する PCB 含有絶縁油のリサイクルプラントとして実用化され、商用稼働している。処理実績を表1に示す。オーストラリアでは2006年より20 m<sup>3</sup>/d 設備の商用運転を開始し、SUPERfine™ という商品名で再生絶縁油を販売している。新油と同等の品質であることから、バージンオイルと同程度の価格帯で販売されている。アメリカ合衆国オハイオ州

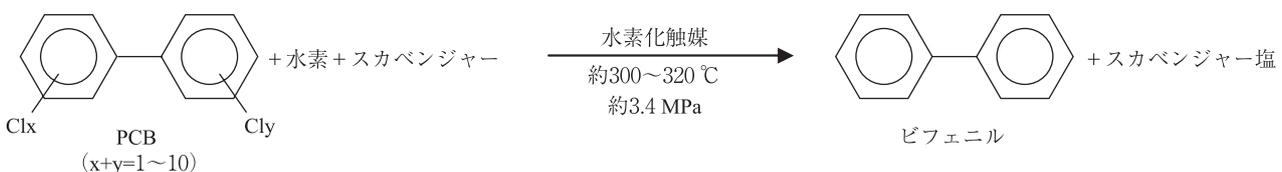


図1 PCB の水素化脱塩素反応

表1 海外における HDR 法の処理実績

実施場所	PCB 濃度	設備規模	処理実績
オーストラリア NSW 州ヤング	2~50mg/kg (PCB 汚染物40%)	20 m <sup>3</sup> /d	2006年運転開始 2008年実績3 900 m <sup>3</sup> /年
アメリカ合衆国 オハイオ州カントン	2~5 mg/kg (全て非 PCB 汚染物)	80 m <sup>3</sup> /d	2008年10月開始 2009年後半、稼働率100%に上昇

カントン市の80 m<sup>3</sup>/d 商用施設の全景およびオーストラリア NSW 州ヤング市の20 m<sup>3</sup>/d 商用施設の外観を写真1, 2に示す。アメリカ合衆国での評価は高く、ミシシッピ州に120 m<sup>3</sup>/d の施設を建設中である。

プロセスの主な特長は以下のとおりである。

#### ①安全性

PCB, ダイオキシン類を水素化反応により無害化でき、原理的にダイオキシン類等の有機塩素化合物の副生成がない。

#### ②経済性

絶縁油の経年劣化による生成物を除去し、バージングレードと同等の性状に再生できる。微量 PCB 汚染物処理にともなう新油購入および汚染洗浄油の焼却処理費用と比較し、非常に安価である。

#### ③ CO<sub>2</sub>削減

再生油をリサイクル使用することにより、焼却処理と比較して、絶縁油 1 ton あたり3.7 ton の CO<sub>2</sub> 排出量が削減される。

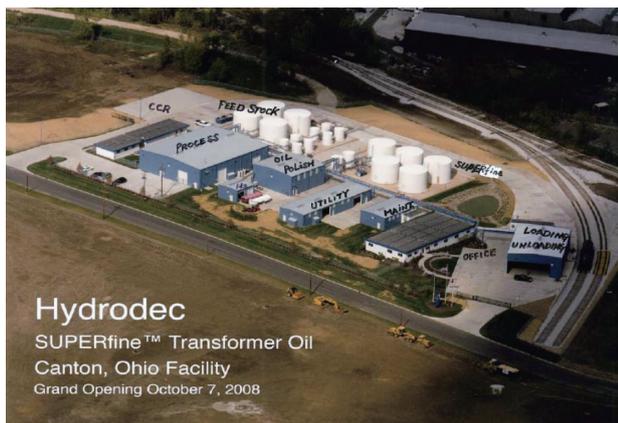


写真1 80 m<sup>3</sup>/d 商用施設  
(米国オハイオ州カントン市)



写真2 20 m<sup>3</sup>/d 商用施設  
(オーストラリア NSW 州ヤング市)

#### ④絶縁油の安定確保

微量 PCB 汚染容器の洗浄処理にともなう洗浄油の需要増加により、絶縁油の不足が予想されているが、本技術を採用することにより、安定供給が可能となる。

HDR 法は、PCB 濃度5 000 mg/kg まで処理可能であることが確認されている。日本国内における商用プラントでは、PCB 濃度100 mg/kg 以下の汚染油および非汚染の劣化絶縁油を無害化・再生処理することを想定している。

## 2. 設備の概要および安全対策

### 2.1 設備の概要

処理プロセスのフローを図2に示す。PCB を含んだ使用済み絶縁油(汚染油)を受入槽に搬入し、PCB 濃度を確認後、油供給槽に貯留する。油供給槽の汚染油を約3.4 MPa でプロセスラインに供給し、熱交換器で予熱後の汚染油に水素ガスおよびスカベンジャーを添加・混合した後、電気ヒータで約300~320 °C に昇温し、反応塔に供給し、水素化触媒の存在下、水素化反応により PCB を脱塩素無害化する。

脱塩素化反応後の油は、熱交換器で冷却し、減圧して低压セパレータに送液し気液分離した後、苛性ソーダ槽を通過させ処理油をえる。処理油は確認槽に入れ PCB 分析確認後に処理油槽に保管する。脱塩素化により生成したスカベンジャー塩はクエンチ水により水相に移行させる。水相は、水処理シクエンチ水に循環利用、もしくは PCB 卒業判定(PCB 含有濃度が所定の基準を下回るかどうか判定すること)後に廃アルカリとして産廃処分する。反応塔から排出される余剰の水素ガスは、反応塔の入側に送り、循環再利用する。リサイクルガスの一部は間欠的にパージし、スクラバー処理、触媒酸化処理をおこない無害化した後、放出する。

### 2.2 安全対策

設備には、温度・圧力・流量等の諸条件を自動制御し、中央制御室にて24時間監視し、安全に連続運転をおこなう。本設備では水素を取扱うため、計装機器は防爆仕様である。エリア数カ所に設置した水素検知器により水素漏洩を検知した場合、あるいはプロセス異常時、プラントは安全に停止するインターロックを備える。また火災に備え、防消火設備を完備する。

環境汚染防止対策として、プラント床面には浸透防止処理を施すとともに、ユニットごとに防液堤を設け、万一の場合でも、油などの流出を防止する。

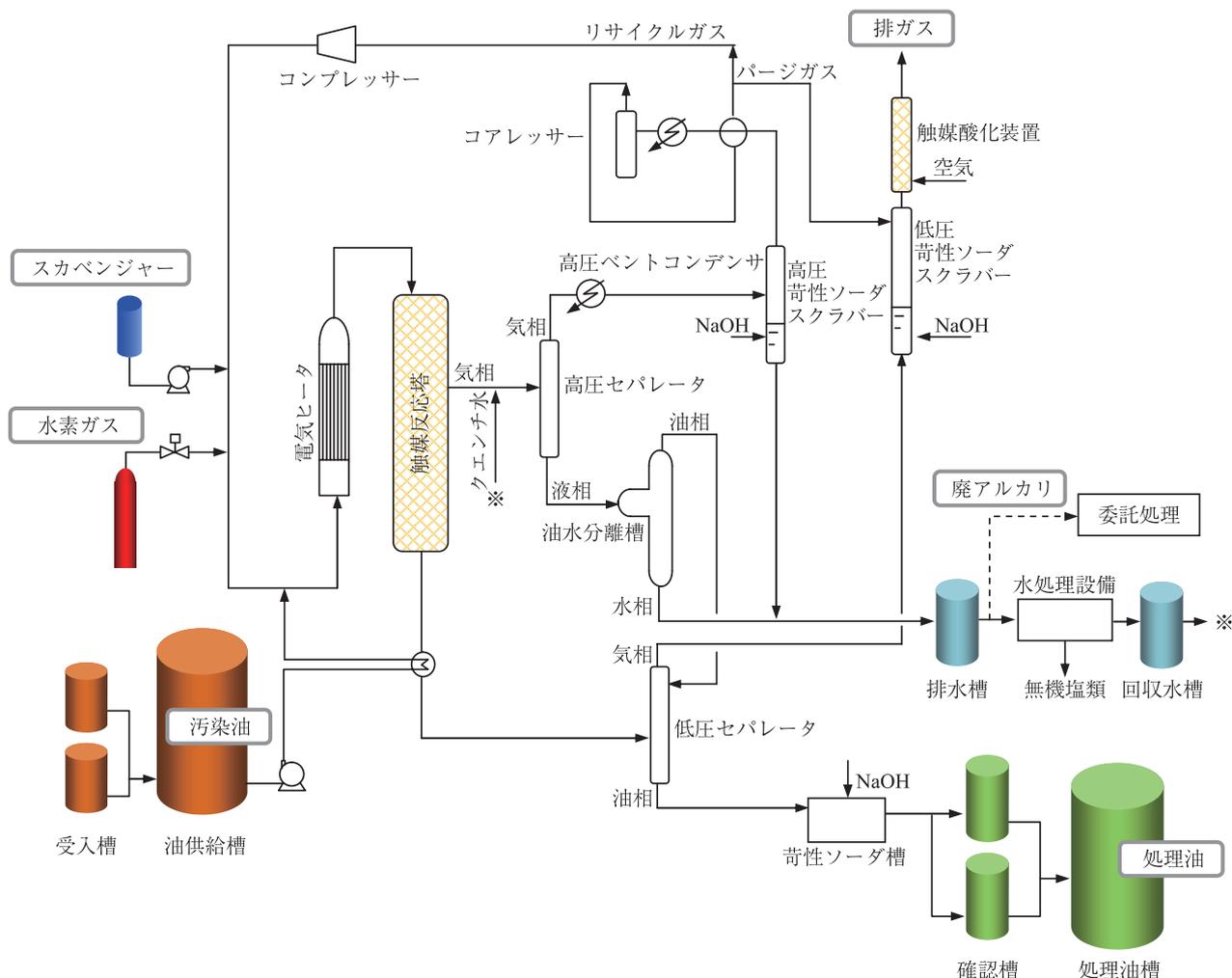


図2 処理プロセスの模式フロー

パージされるプロセスガスは、触媒酸化処理をおこない有害物質および悪臭成分の発生はない。騒音・振動の発生源となるコンプレッサー等の機器は、通常の振動吸収材等により抑制できる。

### 3. 実験方法

オーストラリア NSW 州ヤング市の 20 m<sup>3</sup>/d 商用施設を使用し、微量 PCB 汚染油の無害化実証試験を実施した。

処理対象の PCB 汚染油として、PCB 濃度約 70 mg/kg の汚染油 40 m<sup>3</sup> を使用した。処理対象油を 20 m<sup>3</sup>/d (14 L/min) で処理設備に供給し、処理温度 300 °C、処理圧力 3.5 MPa で 24 時間の連続処理を 2 回実施し、処理油、排ガスおよび廃アルカリをサンプリングし、日本の公定法による分析をおこない、処理性能が日本基準に適合することを調査確認した。また、実験前・中・後におけるプラントエリア内 7 箇所での作業環境測定および敷地境界 4 箇所での環境大気測定を実施し、環境影響を調査した。

## 4. 実験結果

### 4.1 運転時の温度および圧力推移

実験条件および結果を表 2 に示す。触媒反応塔の温度および圧力は、図 3 に示すように、終始安定して制御された。2 度の 24 時間連続運転を通して、装置の異常停止やその他のトラブルは見られなかった。

### 4.2 処理油

油中の PCB 濃度は、HRGC/HRMS 法による分析で、汚染油では 66–73 mg/kg であったのに対し、処理油では 0.0052–0.015 mg/kg となり、日本の PCB 卒業基準値 0.5 mg/kg の 30 分の 1 以下であった。ダイオキシン類は、汚染油では 29–31 pg-TEQ/g であったが、処理油では 0–0.0078 pg-TEQ/g となり、充分に分解された。

GC/MS 法による処理油の定性分析の結果、PCB の脱塩素化生成物と考えられるピフェニル類が検出されたが、有害なベンゼン類は検出されなかった。

表2 試験条件および結果

項目	単位	試験条件／分析結果	基準値／目標値	
試験条件	試料供給速度	L/min	14	-
	試料供給時間	時間	24 (2回実施)	-
	試料供給総量	L	40 003	-
	処理温度	℃	300	-
	処理圧力	MPa	3.5	-
汚染油	PCBs	mg/kg	66-73	-
	ダイオキシン類	ng-TEQ/g	0.029-0.031	-
処理油	PCBs	mg/kg	0.0052-0.015	0.5
	ダイオキシン類	ng-TEQ/g	0-0.0000078	-
廃アルカリ	PCBs	mg/L	<0.003	0.03
	ダイオキシン類	pg-TEQ/L	0.000000065-0.00000025	100
排ガス	PCBs (酸素12%換算)	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	0.000014-0.000017	0.10
	ダイオキシン類 (酸素12%換算)	ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	0.000019-0.000022	0.1
	硫黄酸化物 (酸素12%換算)	ppm	<6	300-5 000
	窒素酸化物 (酸素12%換算)	ppm	17-18	60-400
	ベンゼン (酸素12%換算)	ppm	<0.30	50-600
	塩素 (酸素12%換算)	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<2	30
	塩化水素 (酸素12%換算)	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	8-9	80
硫化水素	ppm	<5	10	

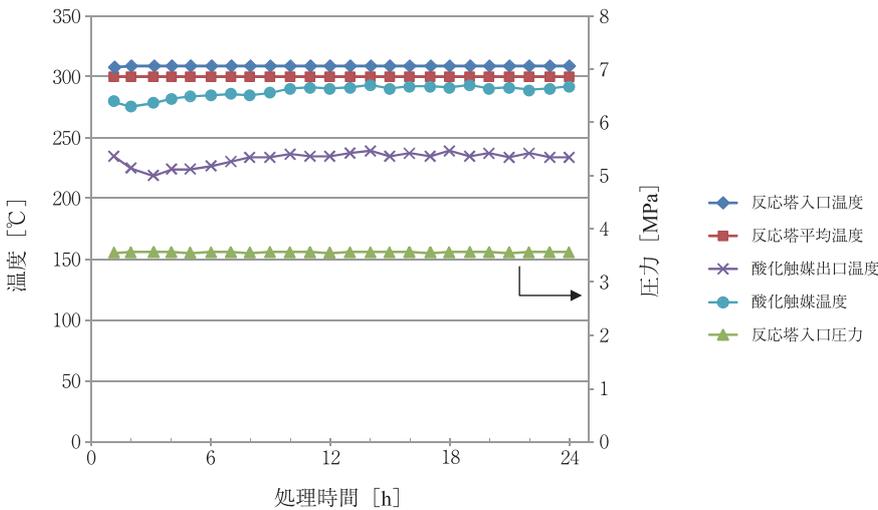


図3 連続処理試験時の運転状況 (Run1)

### 4.3 排ガス、廃アルカリ

排ガス中の PCB 濃度は、0.000014-0.000017 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub> となり、排出基準値0.10 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub>を十分に満足した。ダイオキシン類濃度は、0.000019-0.000022 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub> となり、排出基準値0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>を十分にクリアした。硫黄酸化物は 6 ppm 未満、窒素酸化物は17-18 ppm、硫化水素は 5 ppm 未満、ベンゼンは0.3 ppm 未満、塩素は 2 ppm 未満、塩化水素は 8-9 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub> となり、十分に低い値であることを確認した。

廃アルカリ中の PCB 濃度は、定量下限値 (0.003 mg/L) 未満となり、基準値0.03 mg/Lを満足した。ダイオキシン類は、0.000000065-0.00000025 pg-TEQ/L となり、基準値100 pg-TEQ/Lを満たした。廃アルカリは、産廃処分あるいは浄化し系内で再利用することが可能である。

### 4.4 作業環境

プラントエリアの作業環境測定結果を表3に示す。PCB 濃度は、実験前・中・後を通し、全ての箇所0.001mg/m<sup>3</sup>未満となり、管理濃度0.01 mg/m<sup>3</sup>

表3 プラントエリア内の作業環境測定結果

項目	単位	試験前	試験中	試験後	管理濃度	
PCB	A 測定	mg/m <sup>3</sup>	<0.001 (7箇所)	<0.001 (7箇所)	<0.001 (7箇所)	0.01 mg/m <sup>3</sup>
	B 測定	mg/m <sup>3</sup>	<0.001	<0.001	<0.001	
	管理区域	-	1	1	1	
ダイオキシン類	測定値	pg-TEQ/m <sup>3</sup>	0.25	0.25-0.27	0.25	2.5 pg-TEQ/m <sup>3</sup>
	評価	-	適	適	適	

表4 敷地境界4箇所での環境大気測定結果

	単位	実験前	実験中	実験後	基準値
PCB	μg/m <sup>3</sup>	0.00036-0.0081	0.00018-0.0077	0.00024-0.0060	0.5
ダイオキシン類	pg-TEQ/m <sup>3</sup>	0.0081-0.012	0.0072-0.012	0.0067-0.011	0.6

よりも低く、第1管理区域であった。ダイオキシン類濃度についても、実験前・中・後において0.25-0.27 pg-TEQ/m<sup>3</sup>となり、管理濃度2.5 pg-TEQ/m<sup>3</sup>よりも低く、適正であった。

敷地境界4箇所での環境大気測定結果を表4に示す。PCB濃度は、0.00018-0.0081 μg/m<sup>3</sup>となり、基準値0.5 μg/m<sup>3</sup>を満足した。ダイオキシン類濃度は、0.0026-0.012 pg-TEQ/m<sup>3</sup>となり、基準値0.6 pg-TEQ/m<sup>3</sup>を満たした。PCB、ダイオキシン類ともに実験前・中・後で増加は無いことを確認した。

## むすび

本水素化脱塩素精製法（HDR プロセス）により商用規模の微量 PCB 汚染油処理実証試験を実施し、以下の結果をえた。

- ①66-73 mg/kg の微量 PCB 汚染油を処理量20 m<sup>3</sup>/d、温度300℃、圧力3.5 MPa で24連続処理し、処理油の PCB 濃度0.0052-0.015 mg/kg がえられ、日本の基準値を満足することを確認した。
- ②排ガスは PCB 濃度0.000014-0.000017 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub>、ダイオキシン類濃度0.000019-0.000022 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub> であり、廃アルカリは PCB 濃度0.003 mg/L 未満、ダイオキシン類は、0.00000065-0.00000025 pg-TEQ/L となり、ともに基準値を十分に満足した。
- ③処理油および排ガス中に有害なベンゼン類は検出されなかった。
- ④作業環境では、PCB 濃度0.001 mg/m<sup>3</sup>未満、ダイ

オキシン類濃度0.25-0.27 pg-TEQ/m<sup>3</sup>であり、基準値を十分に満足した。

なお本プロセスは、2009年12月に「PCB 等処理技術調査検討委員会」（環境省）による技術評価を終了している。

微量 PCB 汚染油および汚染容器の処理は焼却による処理が検討されているが、本プロセスを使用した容器洗浄および汚染油再生処理の仕組みを構築することにより、より少ない環境負荷、低コストで、化学物質リスクの低減を推進していくことが期待される。

## [参考文献]

- 1) 環境省、POPs 条約に基づく国内実施計画  
<http://www.env.go.jp/chemi/pops/plan/all.pdf>
- 2) (財)産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術ガイドブック（改訂版）、p.20-23、p.38-39（2005）
- 3) 環境省、変圧器（トランス）などの重電機器からの微量の PCB 検出について  
<http://www.env.go.jp/recycle/poly/trans/index.html>
- 4) 環境省、報道発表資料、微量 PCB 汚染廃電気機器等の焼却実証試験（第8回）の実施について（お知らせ）、平成21年11月10日  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11753>
- 5) 環境省、報道発表資料、廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行規則の一部を改正する省令等の交付について、平成21年11月10日  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11755>

\*商品市場・技術開発センター プロセス技術開発部新規プロセス室 \*\*商品市場・技術開発センター \*\*\*環境プラント事業部 第二技術部