

# PCB 処理技術(SP プロセス)について

## SP Process: Chemical Dechlorination Process of PCB in Waste Materials



(技)研究開発部  
川 井 隆 夫  
Takao Kawai  
佐 伯 一 丸  
Kazumaru Saeki  
中 西 勉  
Tsutomu Nakanishi  
服 部 孝 弘  
Takahiro Hattori

神鋼パンテックは PCB 汚染廃棄物中の PCB の化学的脱塩素化処理技術を開発した。名付けて SP プロセス (ナトリウム粉末分散油添加法) である。本プロセスは 2 つの主要部からなる。第一は Powertech 社の開発技術を導入した化学的処理法で、比較的低温で反応し、残留 PCB 濃度を 0.5 ppm 以下にする。本技術はカナダで十年間に 9 000 m<sup>3</sup> 以上の汚染油処理実績を有す。第二は脱塩素プロセスで生じた廃液に含まれる二次生成物を生物学的処理法で除去するシステムである。本処理装置はコンテナサイズに収納し、移動容易な装置であるので PCB 汚染物保管サイトにて処理することが可能である。

Shinko Pantec has developed a chemical treatment process for the dechlorination of PCB contaminated in waste materials, named SP process; Sodium Pulverulent Dispersion oil Put on Process by Shinko Pantec and Powertech. This process is composed of two major process. One is chemical destruction process originally developed by Powertech with using sodium pulverulent dispersion oil as a reagent react with contaminated PCB at a relatively low temperature and reduce the PCB level lower than 0.5 ppm. This original dechlorination process has a result that more than 9 000 m<sup>3</sup> of PCB contaminated oil have been treated in Canada for more than ten years. Another is biological treatment system which decompose organic substances formed in the dechlorination process. Since this equipment facilitates in container size as mobile type, it is able to treat on site of storing PCB contaminated wastes.

### Key Words :

PCB 汚染廃棄物	PCB contaminated wastes
化学処理法	Chemical method
脱塩素	Dechlorination
ナトリウム分散絶縁油	Sodium pulverulent dispersion oil

## まえがき

PCB (Poly Chlorinated Biphenyl : ポリ塩化ビフェニル) は1881年にドイツで合成され、1929年に米国でモンサント社が工業生産を開始、日本では鐘淵化学工業が1954年より生産を開始した。<sup>1)</sup> 生産が中止されるまでの総生産量は世界的には約100万トン以上と推定されており、日本では5万9千トンが生産され、5万4千トンが国内消費されている。

PCBは化学的に安定で熱分解しにくく、酸化されにくいこと、酸・アルカリに安定で金属を腐食しないこと、水に極めて溶けにくいこと、絶縁性、耐熱性、耐薬品性に優れることから、トランス、コンデンサー等の電気絶縁油や熱交換器の熱媒体、感圧複写紙等に使用された。

しかし、1968年カネミ油症事件により PCB の毒性が問題化し、1972年製造が中止され、1974年には特定化学物質に指定された。これに伴い PCB に汚染されたトランス、コンデンサー等の廃棄物は特別管理廃棄物に指定され、保管及び数量の届け出が義務づけられて今日に至っている。

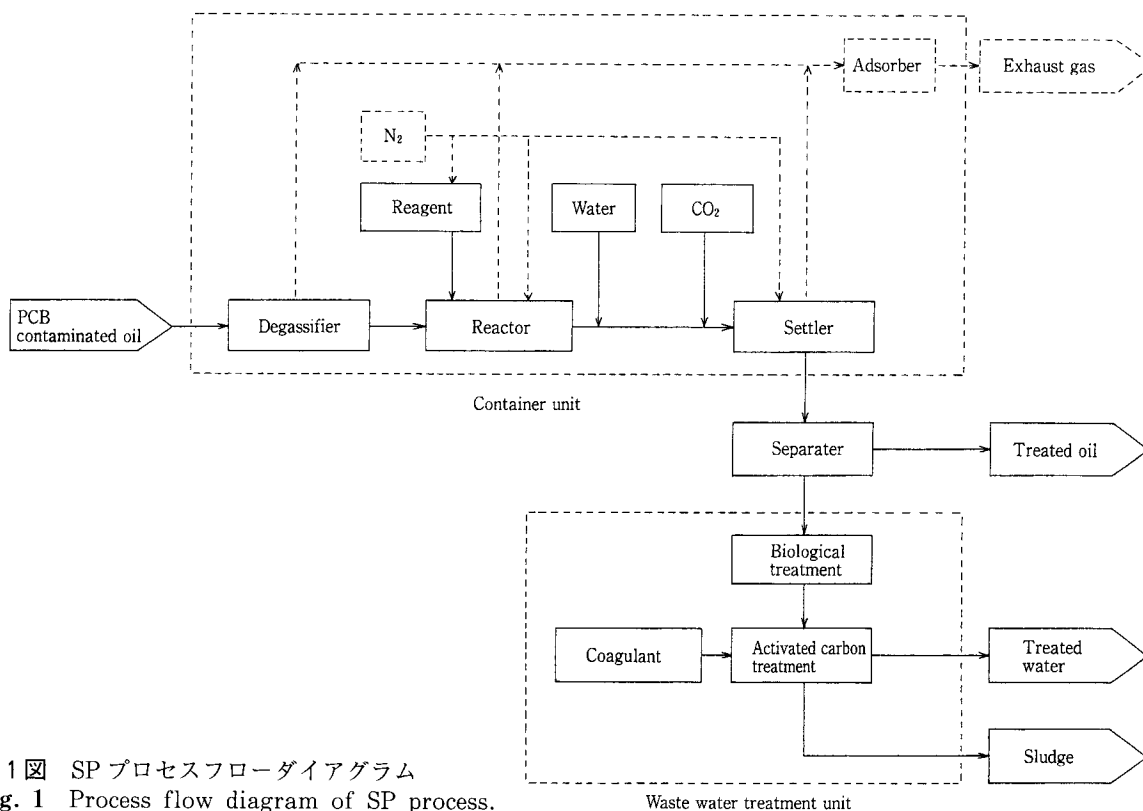
だが、阪神大震災等の緊急事態発生に際して保管物が所在不明となるなど、維持管理が必ずしも万全ではなく保管容器の老朽化とともに二次汚染の恐れ

が現実味を帯びてきた。このため早急な対応が求められている。

しかし、1986年の廃掃法改正により PCB の燃焼処理が唯一の処理法として認められているにもかかわらず、様々な要因から処理されることなく今日に至っている。その打開策の一環として、国は環境庁、通産省、厚生省が連携して諸外国における規制の現状と処理技術ならびに処理状況について現状把握に努めてきた。そして諸外国の状況と照らし合わせて合理的でかつ、より安全サイドに立脚した処理技術の検討が進められてきた。

その過程で、化学処理法が十分適用可能なレベルに達しているとの見解が示された。<sup>2)</sup> これを受けて1997年6月に廃掃法が改正され、11月には特別管理廃棄物指定の PCB 濃度基準も新たに0.5 ppm が答申された。これによって遅くとも1998年6月までに化学法による処理が実施可能となるように政令が改正されることとなった。

いうまでもなく、PCB 汚染物の移動に関する規制は厳しいものがあり、できる限り移動させずに保管場所にて処理できること、コンパクトで十分な処理性能(残留 PCB 濃度及び処理量)を有し、系外に二次的な有害副生成物を発生させない設備であるこ



第1図 SP プロセスフローダイアグラム  
Fig. 1 Process flow diagram of SP process.

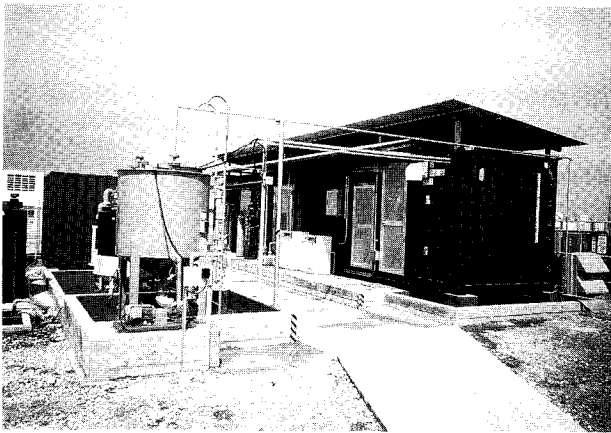
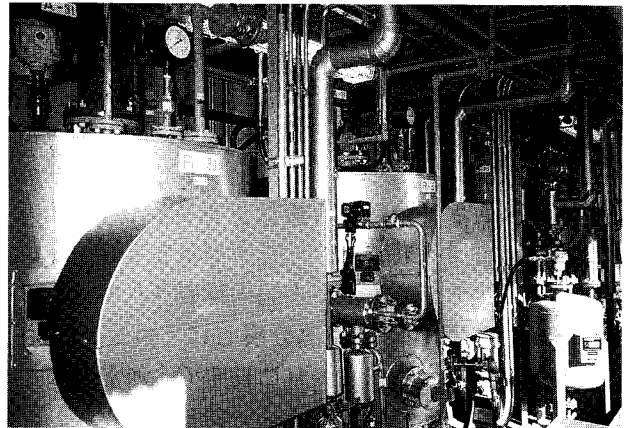


写真 1 装置の外観ならびに装置室内の状況

Photo.1 The outlook of the facility and inside of the container



と、又、処理方法としては複雑でなく、扱いやすい方法であることが重要である。

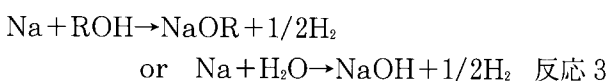
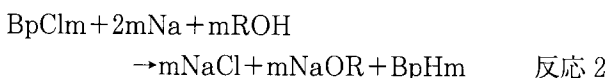
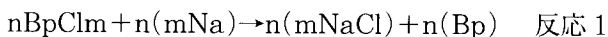
当社では、前述の背景のもと、カナダ Powertech 社の技術をベースとして、日本の状況に適した処理技術を開発した<sup>3)</sup>ので本処理技術：SP プロセスについて紹介する。

### 1. 本技術の基本原則

本処理法、すなわち SP 法は Sodium Pulverulent Dispersion Put on process by Shinko Pantec Powertech の略である。本処理システムのフローを第 1 図に示す。

本処理技術のうち、PCB の脱塩素工程から副生成物の分離（オプションとして油の精製）まではカナダ Powertech 社の開発技術をベースとしたものである。1986年より、カナダ国、BC Hydro (British Columbia 州電力公社) 社の工場にて柱上トランス油の汚染 PCB 処理と処理油の再生利用を手掛け、現在までに9000トン以上の処理実績を有し、現在も稼働中である。

本技術（SP プロセス）の基本となる化学反応は次に示す反応式で示される。



R：炭化水素基，Bp：ビフェニル環（(10-m) の H を含む）， m = 1 から 10

本技術は超微粒子金属 Na（ナトリウム）を電気絶縁油中に分散させた懸濁油を反応薬剤として被処理油中に添加攪拌して、被処理油中に含まれる PCB と金属 Na を反応させて NaCl を生成させるとともに、同時に添加したプロトン供与体から Cl（塩素）の抜けた部位にプロトンを供給する事によりビフェニル類に変換して安定化をはかる。

低濃度の場合にはプロトンは絶縁油から供給され、従ってプロトン供与体（反応促進剤）を添加しなくても脱塩素反応は進み、かつビフェニルの重合＝ポリマー化は生じにくい。高濃度の場合、促進剤の種類及び量によって脱塩素反応速度が大きく影響を受ける結果、塩素含有ポリマーが新たに生成したり、脱塩素化率が目標に達しないなどの現象が生ずる。

従って、本法では促進剤として、低濃度の場合には極微量の水を、高濃度の場合にはイソプロピルアルコールを添加して反応の維持を図る。

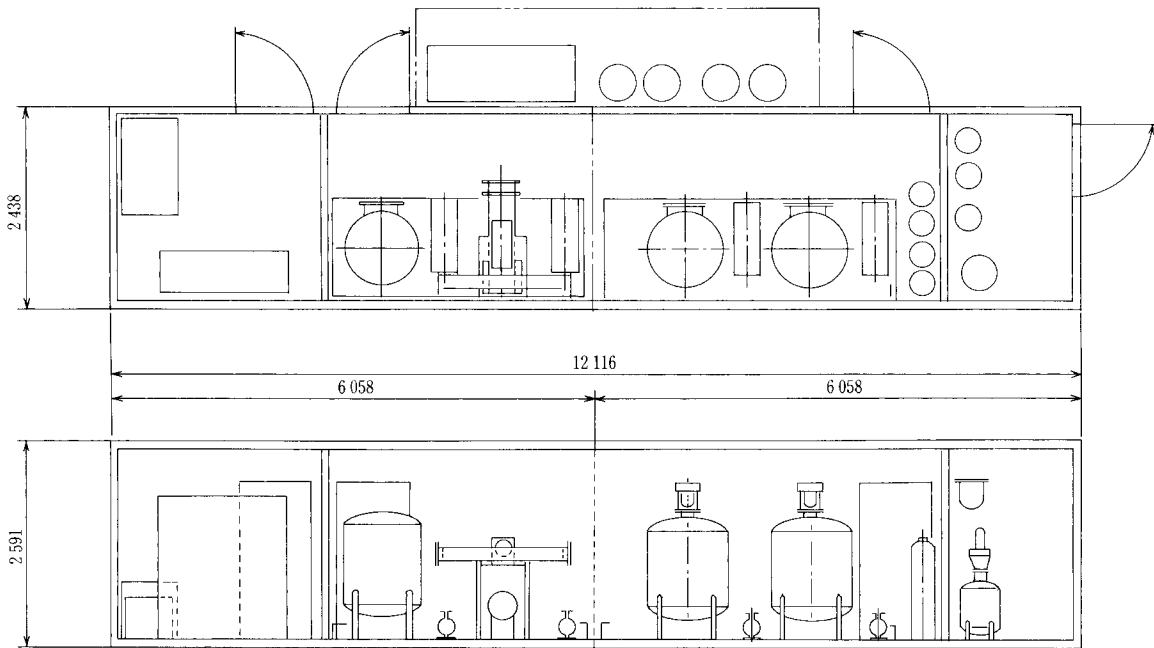
反応は低濃度の場合 90℃ 以下、高濃度の場合でも 200℃ 以下でおこなわれるので、ダイオキシン等の副生成物は理論的に生成しない。また、絶縁油の変性がほとんどなく、絶縁油としての再生利用も可能である（ただし、精製プロセスを通す必要がある）。

本法は難分解性有機物の生成が少ないこと、比較的添加量が少なく（塩素モル比で 10 倍程度）、しかも反応温度が比較的低温で、反応時間が短い特徴がある。

分解によって生じたビフェニルは飽和溶解度までは絶縁油中に溶解するが、油に溶解しないで水溶液中に懸濁した有機物に対しては生物分解法により処理して、系外に排出させないことを意図している。

### 2. 設備の規模及び概要

実証試験装置の概観を第 2 図及び写真 1 に示す。



第2図 装置の概略図 (単位: mm)

Fig. 2 Outline of pilot scale test equipment of dechlorination process (Unit: mm)

処理能力としては低濃度 PCB の場合で 500 l / batch である。これはコンテナサイズに装置を集約して、PCB 保管場所に移動設置可能な可搬型処理設備として設計したものである。

この処理システムは大きく区分して、主体である反応処理システムと防火・消火システムからなっている。

反応処理システムは次に示す機器構成からなっている。

被処理油受け入れのための貯留槽、油加熱器、減圧蒸留槽、反応薬剤貯槽ならびに計量槽、反応槽、抽出槽、静置分離槽、排ガス・トラップ、ならびに副生成物の生物処理槽から構成される。

貯留槽には処理前の PCB 汚染油が貯留される。

加熱器は油を加熱するためのものである。

減圧蒸留槽では、過剰水分を除去すると同時に 90 °C まで被処理油を加熱する。

加熱及び減圧蒸留を完了した被処理油は反応槽に送られる。本槽には反応薬剤貯槽より、事前に秤量された反応薬剤が送り込まれて、反応がおこなわれる。

抽出槽は反応終了後の油が移され、反応によって生成した副生成物の水中への移行をはかる。

分離槽では副生成物ならびに洗浄水と処理油の分離をおこなう。

分離後、残された副生成物を含む廃液はバッチ式生物処理装置に送られ処理される。

### 3. 処理の方法ならびに処理能力

はじめに受け入れタンクに導入された被処理油は GC-ECD 法による分析によって PCB 含有量がチェックされる<sup>4)</sup>。

次いで、加熱器を経て減圧蒸留槽に送られ、ここで水分を分離してから、脱塩素反応槽に送られる。ここで反応薬剤貯槽から計量された薬剤が注入され、反応させる。

所定時間経過後、反応液に水及び炭酸ガスを注入しながら抽出槽に送る。ここでは、未反応の過剰薬剤の中和ならびに反応生成物である NaCl を油中から分離する。この際、水を加えて攪拌し、水中に NaCl を移行させる。ここで反応が完全に行われたことをオンサイトに設置した GC-ECD 装置にて分析確認する。本処理を経て、静置分離槽により、処理油と廃水とに分離する。

廃水は生物処理装置に送られて排水基準値以下の水質に改質して下水放流する。

適用可能な絶縁油中の PCB 濃度範囲は上限 20 % である。この理由は、PCB そのものの粘度が高く、攪拌の影響が大きくなり、反応が進み難くなるためである。従って、これより高濃度のものを処理する場合には絶縁油 (場合によっては回収再利用可能な

炭化水素系溶剤)にて本濃度以下に希釈して処理を行う。

1%以下のPCB濃度汚染油のPCB分解反応は30分以内で終了する。被処理油の仕込みから反応終了、抜き出しまでの1バッチは約1時間である。本実証装置では500 l/batchであるので、2 m<sup>3</sup>/日として年間500 m<sup>3</sup>(稼働日数250日)の処理性能である。

10%程度の高濃度PCB汚染油の場合には反応生成熱による温度上昇を抑制する必要があるため、約1時間の反応時間を要す。

#### 4. 主要な安全対策ならびに保安設備

##### 4.1 環境汚染対策

受け入れタンク以降、静置分離槽までは密閉式となっており、系外へのPCB漏洩はサンプリングを除いて一切ないように設計している。

減圧蒸留槽及び反応槽での工程で発生する飛散物が系外に排出されないように、オイル・トラップ及び活性炭フィルターを設置して防止を図っている。

被処理油を保有する装置部には装置床部全面に防液堤(オイル・パン)を設け、接続部から漏洩があっても外部に漏洩することなく回収再処理ができるようになっている。

装置室内部は換気扇により強制排気を行う。排気は活性炭フィルターを通過して外部に放出される。

装置を設置するにあたっては基礎として全体を防油堤で囲み、万一装置から漏洩があった場合にも土壌への汚染等の2次汚染を引き起こさないようにしている。

生物処理槽では処理油以外の副生成物(懸濁液状)を生物処理により分解し、環境基準に適合する水質に改質する。

##### 4.2 防火対策ならびに火災予防対策

装置全般について、安全増モーター防爆仕様の電気機器ならびに本質安全防爆機器を使用し、電気火花による着火の防止をはかること、アース配線を実際にし、漏電あるいは静電気による着火の防止をは

第1表 低濃度PCB汚染油処理のピーカー(1リットル)スケール基礎実験結果

Table 1 1 litre scale test result of low PCB contaminated oil.

No	volume (ml)	PCB conc. (ppm)	Temp. (°C)	PCB conc. after reaction (ppb)	Reaction time
FT-1	500	463	100	<20	5 min.
FT-2	500	463	90	<20	5 min.
FT-3	500	463	70	<20	5 min.
FT-4	500	463	60	<20	5 min.

\*PCB types are A1242 and A1260. Sample also contains 160 ppm of TTCB. Sampling time is every 5, 10, 20, and 60 minutes.

第2表 低濃度PCB汚染油の実機装置テスト結果(BC Hydro社の装置750 l/バッチを使用)

Table 2 The test result with using actual operating equipment (at BC Hydro Co., 750 l/batch scale)

No.	PCB conc. (ppm)	Temp. (°C)	React. time (minutes)	Amount of Dispersion (litre)	Residual PCB Conc. (ppm)(high resolution)
1	347	90	20	4.7	< 2 (120 ppb)
2	347	90	20	4.7	< 2 (160 ppb)
3	347	90	20	5.3	< 2 (34 ppb)
4	347	90	20	5.3	< 2 (45 ppb)
5	347	90	20	5.63	< 2 (11 ppb)
6	347	90	20	5.63	< 2 (31 ppb)
7	347	90	20	5.63	< 2 (53 ppb)
8	347	90	40	5.63	< 2 (26 ppb)
9	347	90	47	11.26	< 2 (8.5 ppb)

かっている。

反応薬剤槽と反応槽までの配管経路には、反応薬剤を送液したのち、まず加熱した油、続いて窒素ガスにて配管内をクリーニングすることと、専用容器を用いることにより密閉系で移し替えを行うようにしている。

装置は自動制御運転とし、人為的ミスによる事故を防止するとともに、作業員への PCB やその他の危険物の暴露防止を図っている。

火災予防対策として、自動火災報知器など法律で定められた予防対策装置及び消火設備を設置している。

オンサイトに分析装置を設置し、処理油の分析を行い、処理が行われていることを確認している。かつ、定期的に他の分析機関に分析依頼をして、精度検定を行っている。

## 5. 本プロセスの処理性能及び処理物の安全性

### 5.1 低濃度 PCB 汚染油の処理結果

1 l ビーカー装置及び 20 l 規模ベンチ設備を用いて PCB 濃度と反応薬剤(ナトリウム分散絶縁油)添加量、分散体の粒径、反応時間、反応温度、促進剤の効果等を検討した。

#### 5.1.1 1 l スケールの低濃度 PCB 汚染油処理実験結果

第 1 表に 1 l スケールの低濃度 PCB 汚染油処理実験結果を示す。反応時間は 1 時間に設定し、サンプリングは 5, 10, 20, 60 分とした。分析の結果より、60 °C 以上の温度条件下でいずれも 5 分以内に残留 PCB 濃度は 20 ppb 以下に到達することが確認された。

### 5.1.2 750 l スケール設備の低濃度 PCB 汚染油処理実験結果

第 2 表には、これらの結果を踏まえて行った 750 l スケールの低濃度 PCB 汚染油処理実験結果を示す。これによれば非常に短時間で反応が終了し、いずれも、基準値 0.5 ppm をクリアしている。

### 5.2 高濃度 PCB 汚染油処理実験結果

#### 5.2.1 1 l スケール実験結果

1 l スケールの高濃度 PCB 汚染油処理実験結果では所定の脱塩素量に達した場合と到達出来なかった場合とがあり、とくに促進剤としてピフェニルやナフタレンは高濃度の場合には期待度が低いことが判った。

#### 5.2.2 20 l スケール実験結果

第 3 表に濃度の異なる試料の 20 l スケール脱塩素処理実験結果を示した。

前述の結果より、低濃度 PCB 汚染油の処理条件として、反応温度は約 90 °C、反応時間は 1 時間以下で脱塩素化が完了し、反応薬剤(ナトリウム分散絶縁油)の添加量は、塩素量に対して 5 倍以上(モル比)必要であることが明らかとなった。反応薬剤添加量は高濃度になるほど低減可能であり、10%では 3.7 ないし 5 倍程度が最適条件となる。

### 5.3 環境への二次的影響等の検討結果

反応によって生成する NaCl, Biphenyl などの、油相から分離して水相に移行する生成液について標記の検討を行った。

#### 5.3.1 分離液の残留 PCB 分析

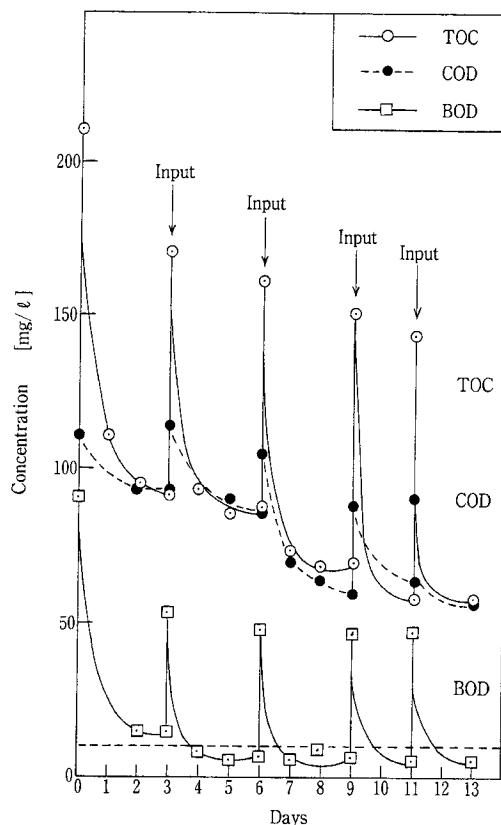
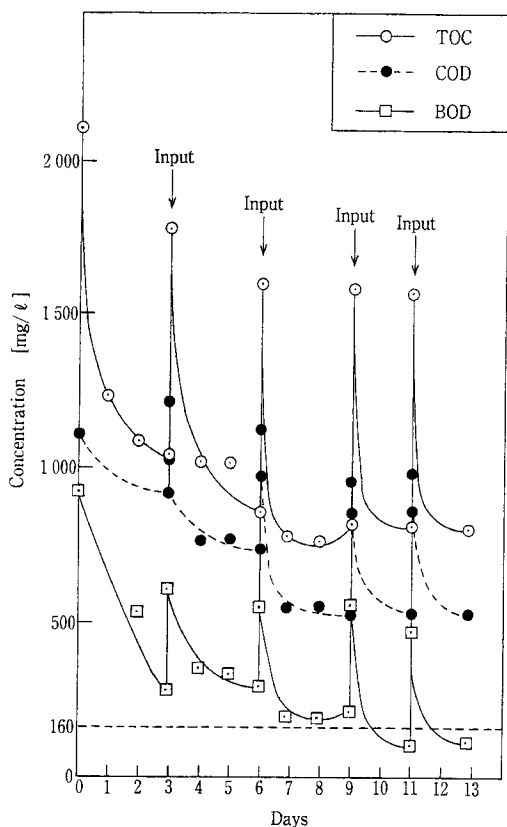
反応生成水溶液中の PCB は GC-ECD による分析の結果検出されなかった。コプラナー PCB (33' 44', 33' 44' 5, 33' 44' 55') も 0.01 ng/g (検出限界) 以下であった。

第 3 表 PCB 濃度が異なる場合の 20 リットルスケール基礎実験結果

Table 3 20 litre scale fundamental test result of different PCB contamination levels.

No.	Temp. (°C)	PCB conc. (ppm)	Na add. (g/l)	Promotor (ml/l)	Mol. ratio of SD, Promotor, to chlorine	Completion time
PC-1	60	595	2.0	2.0	10.8 : 3.2 : 1	<10
PC-2	60	1550	2.4	2.5	5 : 1.5 : 1	<10
PC-3	20-96	100000**	64.0	90.0	3.7 : 1 : 1	60

\*\*Aroclor-1242



第3図 生物処理における投入有機物濃度の経時変化

Fig. 3 Effect of biological treatment for the reduction of organic carbon

第4表 再生処理油の物性比較

Table 4 Correlation of the quality of recycled oil

Items	JIS standard	dechlorinated oil
Density (g/cm <sup>3</sup> at 15 °C)	<0.91	0.865
Viscosity (at 40 °C) cSt	<13	8.29
Viscosity (at 100 °C) cSt	<5.5	3.0
Firing Temp. (P. M) °C	>130	155
Flow Temp. (°C)	<-27.5	<-40
Neutralization Number (mg KOH/g)	<0.02	<0.01
Dielectric Strength (2.5 mm) kV	>30	54

### 5. 3. 2 分離液の変異原性試験及び急性経口毒性試験

労働省告示第77号に準じた変異原性試験の結果、突然変異誘起性は陰性であること、OECD 化学物質毒性試験指針 (1987) に準拠したマウスにおける

急性経口毒性試験 (限度試験) では単回経口投与による致死量は20 ml/ (kg 体重) 以上であることなどの安全性を確認した。

### 5. 3. 3 分離液の排水としての環境基準適合性の検討

しかしながら、排水としての環境基準値は重金属を除いて有機物に関して満たしていない項目 (BOD, COD, n-Hexane 抽出量) があるので、生物処理によりこれら有機物の分解及び分離を行い、水質基準値を達成させたくて系外に排水できるように生物処理による検討を行った。

### 5. 4 分離液の生物処理に関する検討

実操業プラントより排出された油分離後の反応生成液を用いて、反応生成液の分解実験をおこなった。

その結果、第3図に示すように BOD は確実に減少し、水質汚濁防止法の基準値160 ppm 以下を達成した。COD についても下水放流可能な数値基準である100 ppm 以下を達成し、n-Hexane 抽出量も 3 mg/l 以下を達成した。

#### 5. 4. 1 作業環境への PCB 揮散度評価

反応時の揮散物はフィルター除去しており、我々

がモデルとするカナダにおける実操業プラントにおける分析において作業環境大気中への放出も基準値(50 ng/Nm<sup>3</sup>)以下を充たしている。

#### 5.5 処理再生油の電気的特性

本処理によってPCB分解処理を行った後、再生処理を行った再生油の電気的特性を第4表に示す。

いずれの項目も十分に規格を充たしている。

#### むすび

本処理技術は、金属ナトリウム分散絶縁油を反応薬剤として添加して直接脱塩素化する技術と、これによって発生する廃液を生物処理して環境基準に適合した排出のレベルに浄化する技術を組合せたもので、系外に廃棄物を極力出さない、あるいは処理によって二次的な廃棄物を新たに発生させないことを意図しており、次の特長を有している。

- 1) カナダに於いて、10数年間操業以来無事故であり、9 000 m<sup>3</sup>もの油を処理し、現在も操業中の実績を有す。
- 2) 金属微粒子を直接絶縁油中で反応させるため分解率が非常に高く、20 ppb以下の残留PCB濃度が得られる。(分析装置の検出限度以下)
- 3) 反応時間が短い。(20分程度で反応終了/低濃

度汚染油の場合)

- 4) 反応温度が低い。このためダイオキシン等の有害物質を発生させない。
- 5) 処理油は絶縁油として再生が可能。
- 6) 生成廃水にはPCBは含まれず、各種生物を用いた安全性試験でも安全性を確認している。
- 7) 生成廃液中の有機炭素は生物処理で90%以上分解除去できる。
- 8) 最終生成廃液は排水基準を充たし、有害物質を含まない。
- 9) コンテナサイズに収納でき、PCB保管場所での移動処理が可能。

現在、日本国内で確認のための実証試験を実施して性能確認を行い、6月以降の実施に向けて対応出来るよう準備を進めている。

#### [参考文献]

- 1) 橋詰博樹：廃棄物学会誌. vol. 5, pp 233-242, 1994
- 2) PCB処理の推進について(中間報告), 平成9年10月, PCB混入機器等処理推進調査検討委員会
- 3) 川井隆夫, 中西勉, 佐伯一丸: 特願平9-127395
- 4) 平成6年度有害廃棄物の処理に関する調査報告書, p 75~84, 平成7年3月, 産業廃棄物処理事業振興財団

#### 連絡先

川井隆夫 技術開発本部  
(工学博士) 研究開発部  
主任研究員  
TEL 078-992-6525  
FAX 078-992-6504  
E-mail t.kawai@pantec.co.jp