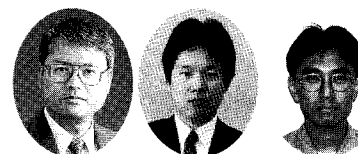


溶媒抽出分解法による PCB 汚染容器 除洗技術 (SED 法) の開発

The development of PCB removing technology for
contaminated electric devices—Solvent Extraction and
Decomposition Process (SED process)



(技)研究開発部

川 井 隆 夫
Takao Kawai
中 西 勉
Tsutomu Nakanishi
小 西 嘉 雄
Yoshio Konishi

神鋼パンテックは溶媒抽出分解法による PCB 汚染電気機器の PCB 除染技術 (SED 法) を確立した。本プロセスは有機溶剤による容器洗浄工程と、洗浄により除去された PCB の分解工程 (SP プロセス) からなる。洗浄技術については日本の基準値 (表面の残留濃度 $0.1 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 以下, 部材重量に対して 0.01 mg/kg 以下) を満たすことを基礎実験により確認した。分解工程はすでに実規模装置で実証実験を行い, 処理油中の残留 PCB 濃度を $20 \mu\text{g/kg}$ 以下にできることを確認済みである。

Shinko Pantec has developed a solvent extraction and decomposition process for PCB contaminated electric devices such as transformer and capacitor. This is a combination process of solvent extraction and decomposition process of PCB with using sodium dispersion (SP process). The solvent extraction technology has been confirmed the result satisfies the evaluation standard of Japan (that of the surface is lower than $0.1 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$, and that of metal is lower than 0.01 mg/kg) via laboratory scale test. The SP process has already been performed the operation by using actual plant and the residual PCB content of treated oil showed lower than $20 \mu\text{g/kg}$.

Key Words :

PCB汚染電気機器
ト ラ ン ス
コ ン デ ン サ
溶媒抽出分解法

PCB contaminated electric tools
Transformer
Capacitor
Solvent extraction and decomposition
process

まえがき

PCBは化学的に安定で分解しにくく種々の優れた性質を有することから広く使用されてきたが、1968年を前後して生物への毒性が判明して以来、製造はもとより保管管理が義務づけられて早くも20年以上経過している。環境リスクを考慮した場合、保管設備の老朽化にともない、環境への拡散が危惧される状況となっているので早急に処理が望まれるところであるが、近年、より確実に二次拡散などの少ない化学処理法などが開発実用化されつつある。

これを受けて、1998年6月廃掃法の20年ぶりの改正により、PCB汚染物質の処理法として化学法ならびに超臨界水酸化法が認められ、環境庁、厚生省、通産省が連携してこれらの新技術評価を進め、1999年3月にはPCBに汚染された電気絶縁油の処理に関する技術指針が発表されることになった。

電気絶縁油のPCB分解処理技術については当社ではSP法を開発し、実証試験により技術を立証した^{1),2)}。一方、絶縁油が納められていた電源トランスやコンデンサなど、機器容器の処理技術については、1998年8月に処理基準値が官報にて告示された³⁾。この値は先進各国と比較して100倍も厳しいものであり、新たな技術開発が必要である。

これに対応する技術として、水素により800℃で還元する方法⁴⁾や、熔融金属中で高温分解する方法⁵⁾、真空加熱分離法⁶⁾が提案されているが、いずれも高温を伴い、装置も比較的大がかりとなりやすい。

そこで、比較的低温で処理可能な方法として、容器の溶媒洗浄を行なった後、洗浄によって抽出されたPCBをSP法によって分解処理するプロセス、すなわち溶媒抽出分解法を開発した。

1. 本技術の基本原則

本技術の処理プロセスを第1図に示す。

本プロセスは前工程として容器の有機溶剤による洗浄抽出工程と、後工程として抽出されたPCBを金属ナトリウム分散体で反応分解するSPプロセス法からなる。

2. 1 洗浄抽出工程

洗浄抽出工程では有機溶剤による洗浄と蒸留による溶剤の再生とPCBの濃縮をおこなう。

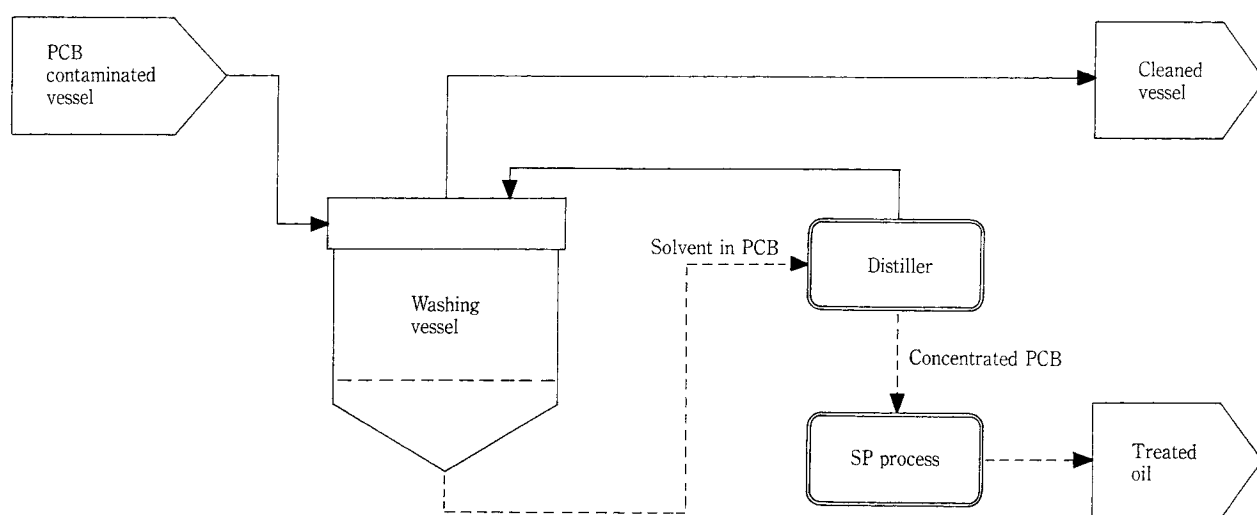
洗浄の基本的概念は次のようである。

すなわち、有機溶剤の蒸気が常温のトランスやコンデンサー構成部材の表面に接触し、その結果、接触部で溶剤は冷却され表面で凝縮して、付着しているPCBを溶解除去する。PCBを溶解した溶剤は自然滴下し、装置の下部に溜まる。

蒸気洗浄方法には、次のような特長がある⁷⁾。

- ①被洗浄物の形状や大きさに制約されることが少ない。
- ②常に清浄な溶剤で洗浄し、逆汚染されることなく短時間に能率的に洗浄可能である。

しかし、蒸気洗浄だけでは洗浄過程で洗浄槽内及び被洗浄物の温度上昇により溶媒が凝縮しにくくなる結果、洗浄効率が低下するので、液体洗浄と蒸気



第1図 溶媒抽出分解法基本プロセス
Fig. 1 Flow diagram of SED process

洗浄を併用することした。

2. 1 抽出物の分解処理工程

抜き出したPCB含有絶縁油及び洗浄液はSPプロセスにより分解無害化する。すなわち、洗浄抽出液およびPCB含有絶縁油を事前に絶縁油にてPCB濃度調整した後、200℃以下の温度で金属ナトリウム分散体を添加してPCBの脱塩素化反応を行い、分解無害化する。

3. 基礎実験

3. 1 洗浄試験

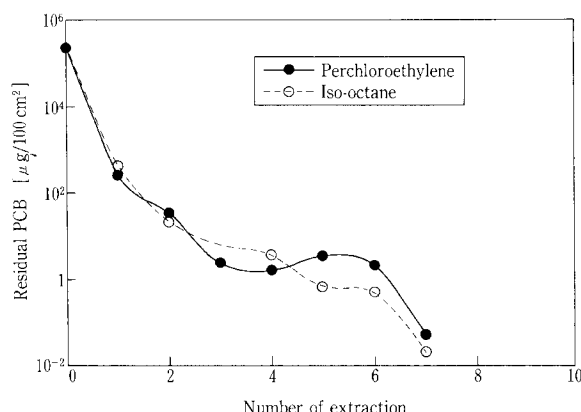
PCBに汚染されたトランス・コア（積層銅板（電磁銅板）および銅線、紙類）とコンデンサ・コア（アルミ箔、絶縁フィルム）を用い、溶媒にはパークロロエチレンとイソオクタンを用いて洗浄試験を行った。

試料として、積層銅板は5 cm×15 cm程度を1 kg、銅線は約10 cm程度の長さを1 kg、紙類およびアルミ箔、絶縁フィルムは2 cm角程度に大きさを調整して、それぞれ0.5 kg、0.4 kgを実験に用いた。

試料を容器に入れ、秤量した後、試料が完全に漬かるまで溶媒を加え、所定時間経過後、溶媒を分離し、試料をサンプリングした。

前述の操作を9回繰り返した。一連の操作はドラフトチャンバー内で行った。

採取した試料はInternational Standard CEI-IEC 61-619 (1997) にもとづいて残留PCB濃度を分析した。



第2図 洗浄回数に対するトランス積層銅板の残留PCB濃度変化

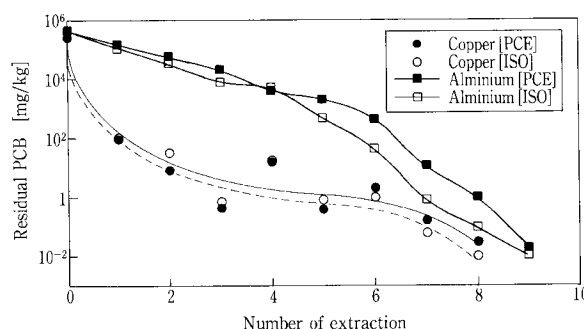
Fig. 2 Residual PCB concentration of washed electromagnetic steel plate in transformer as a function of number of extraction.

積層銅板の洗浄結果を第2図に示す。試料表面のふき取り試験の結果、7回の洗浄で基準値の0.1 μg/100 cm²以下の残留PCB濃度となった。溶媒の違いによる差は認められなかった。

銅線試料は第3図に示すように9回の洗浄で0.01 mg/kg以下となった。積層銅板試料同様溶媒の違いによる差は認められなかった。

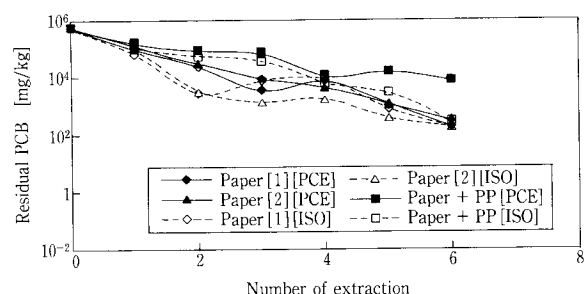
アルミ箔は同じく第3図に示すように、9回の洗浄で、溶媒がパークロロエチレンの場合0.02 mg/kg、イソオクタンでは0.01 mg/kgであった。しかし、これはアルミ箔の形状が他のものに比べて変形・重層しやすく、この結果として誤差が生じたと考えられた。

紙類および絶縁フィルムについて洗浄した結果を第4図に示す。他の試料と比較して、残留濃度はやはり非常に高いが、洗浄前500 g/kgもの付着量であったものが9回洗浄で約200 mg/kgまで低下す



第3図 洗浄回数に対する銅線およびアルミニウムの残留PCB濃度変化

Fig. 3 Residual PCB concentration of washed copper and aluminium windings as a function of number of extraction.



第4図 洗浄回数に対する紙の残留PCB濃度変化

Fig. 4 Residual PCB concentration of washed paper as a function of extraction times.

ることが明らかとなった。

3. 2 分解実験

分解実験としては、10 ppm～10 % 濃度のPCB汚染絶縁油を用いて無害化処理を行った結果を示す²⁾。

10 ppm 濃度の場合、10分後に、100 ppm では1時間、1 %では40分、10 %では3時間後に残留PCB濃度は20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。しかも、ダイオキシン類、コプラナーPCBもほぼ完全に分解することが判った。

4. 洗浄抽出処理システムの構成

4. 1 処理のフロー

処理システムのフローを第5図に示す。

本処理は基本的にコンデンサー、トランスともに同じであるが、構成部材と構造に違いがあるため、前処理や処理条件が両者でやや異なる。

解体工場に搬入された機器はPCB汚染油等を抜き取った後、蒸気洗浄可能な程度に分離解体を行う。通常、容器や蓋、コアに分別する。しかしながら、木材や紙類など多孔質物は洗浄にて所定の基準まで残留濃度が低下しない可能性が高いため、予備的に洗浄し、付着量を低下させた後保管用容器に保管し、新たな処理基準が設定されるまで保管する。

洗浄設備に装入し、所定時間洗浄された部材のうち蓋や容器はそのままスクラップ再生利用する。積層鋼板を除いて、コイル等の部材はシュレディングした後、銅と紙類に分別し、紙類は保管、金属はスクラップとして供される。

4. 2 設備の構成

本処理設備は次に示す①～⑨の設備で構成されている。

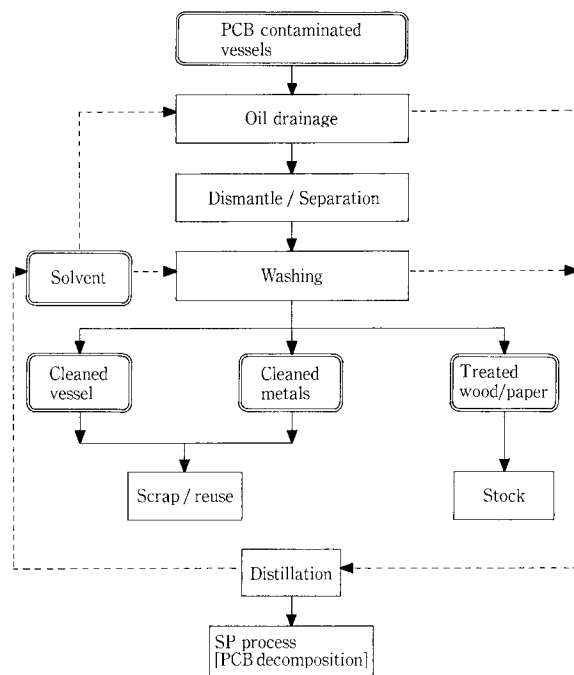
- ①機器受入れ場：PCB使用電気機器の搬入場所
- ②PCB貯蔵タンク：油ぬき液、汚染有機溶媒貯蔵タンク
- ③処理前機器保管区域
- ④解体作業区域：洗浄前の機器解体場所
- ⑤洗浄処理区域
- ⑥分解作業区域：除染コア分解分離場所
- ⑦除染終了コア分別装置
- ⑧除染終了コア分別作業区域
- ⑨除染物保管区域

5. 主要な安全対策

安全対策は基本的に各種法規ならびに監督庁の指導に準拠するが、次のような対策を講じることとした。

5. 1 施設の立ち入り管理

本施設は特別管理区域に指定され、管理者の許可



第5図 溶媒抽出分解法（SED法）処理フロー

Fig. 5 Flow diagram of SED Process

を得た者のみが立ち入ることができる。

立ち入りに際しては施設に隣接した第一更衣室にて下着だけになり、第二更衣室にて専用の作業服に着替える。さらに作業上衣を汚染油被曝防止用に着用する。作業施設内ではこのほか専用のヘルメット、防護メガネ、手袋、靴を着用する。

作業後、使用した上衣は専用の廃棄物保管缶に廃棄する。その後、第一作業室にてシャワーを浴びて着替えをする。作業着は汚れに応じて備え付けの洗濯機で洗浄する。

装置の取り扱いならびに被処理物、本区域内で発生した廃棄物の取り扱いについては管理者の指定した者のみが取り扱いできるようにし、操業に際して専任作業者が作業を行うこととした。

5. 2 廃棄物管理

処理作業で発生する汚染作業着、紙、手袋、木材等は専用缶に保管し、基準値ならびに処理法が確定するまで保管管理される。

5. 3 危険物管理

PCB、有機溶剤等の危険物取り扱いは国内法規に従って取り扱われる。

5. 4 火災予防および防火対策

火災予防対策には自動火災報知器の設置により、管理棟にて監視がなされる。消火設備として絶縁油用にABC消火器、砂、乳化剤を備えるものとする。

防火対策としては消防法規に準拠した仕様の部材および機器を使用する。なお、年に1回かならず事故を想定した防災訓練を行う。

5. 5 作業者の安全対策

定期的な作業員への安全教育および健康診断の実施は勿論のこと、万一の被曝対策として洗顔台および洗浄シャワーを設置する。

5. 6 環境対策

溶剤の地下漏洩対策として、床のコンクリート材使用のほか、床に漏洩時に散逸しないよう防油堤やピット、油受けを設置するなどの対策を講じた。装置自体にもこれらの対策を講じている。

処理施設内にはPCBの環境モニターが設置され、定期的に環境測定分析を行うようにした。また、換気扇およびダクトを所定の位置に設置し、強制換気をはかった。PCB蒸気は空気より重いのでストックヤードでは換気口は床直上に、洗浄設備では装置開口部近傍と装置内に直結して設けることとした。なお、念のため排気は活性炭フィルターを介して外部に排気することとした。

6. 使用する有機溶剤

溶剤の選定は非常に重要である。油脂系の有機物洗浄に使用可能な溶剤としては、n-ヘキサン、アルコールなどの炭化水素系溶剤と有機塩素系溶剤がある。

いずれの溶剤も使用可能であるが、非塩素系溶剤は、

- ①一般に引火点が低く、装置を防爆仕様とする必要があること
- ②生体に対する毒性に留意する必要があること
- ③この結果として装置建屋の換気に細心の注意が必要であること

などの安全性管理にかなり厳重な管理が必要であり、本処理に対しての溶剤使用には不適当と判断した。

これに対して、塩素系溶剤は特別管理化学物質として指定され、PCBと同様に位置付けられており、本溶剤の使用は本質的な解決策となりにくいと指摘されている⁸⁾。

しかしながら、本溶剤には次にあげる特長がある。

- ①通常の使用条件において不燃性で、引火・爆発の危険がない。
- ②粘度、表面張力が小さいため、浸透力が大きく、部品等の狭い隙間にも浸透し、付着した汚れを溶解除去する事が可能である。
- ③洗浄後の汚れを含む廃液は、蒸留により汚れを分離し、回収した溶剤はリサイクル可能である。
- ④不燃性で、かつ適当な沸点を有し、蒸発熱が小さく、蒸気の比重が大きいため蒸気洗浄に適している。
- ⑤蒸発熱が小さいため、乾燥工程が不要である。

本処理においては閉鎖循環系で使用し、系外への逸散が非常に少ないことから、処理溶剤として使用する上で利点が多く、好適である。このため、塩素系有機溶剤の使用を考えている。

むすび

本稿では、トランス、コンデンサなどのPCB含有機器のPCB除去を目的として、溶媒洗浄と抽出されたPCBの無害化を組み合わせた溶媒抽出分解法（SED法）について基本概念および基礎実験結果をもとに処理設備のフローおよび設備上の安全対策について述べた。

実機設備を用いた実証試験結果については政府の技術検討評価委員会に報告し、評価を受けているところである。

【参考文献】

- 1) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.41，No.2（1998），p.90.
- 2) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.1（1998），p.34.
- 3) 官報告示：特別管理物に係る基準の検定方法の一部を改定する件，平成10年8月27日
- 4) 産業廃棄物処理振興財団：PCB処理事情米国・カナダ調査報告書，（1997）
- 5) PCBに関する国際セミナー：日本環境衛生センター，（1996）
- 6) 神戸弘己ほか：電気学会論文誌 B,118(3)(1998)
- 7) 最新洗浄技術総覧：産業技術サービスセンター（1996）
- 8) 平成6年度 有害廃棄物の処理に関する調査報告書：産業廃棄物処理事業振興財団（1995），p.128.

連絡先

川井 隆夫
(工学博士)

技術開発本部
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

中西 勉

技術開発本部
研究開発部

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail t.nakanishi@pantec.co.jp

小西 嘉雄

技術開発本部
研究開発部

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail y.konishi@pantec.co.jp