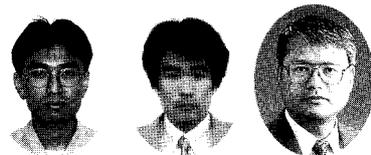


SED 法（溶媒抽出分解法）による PCB 汚染機器の処理

SED process — Solvent extraction and decomposition
of contaminated electric devices —



(技)研究開発部第2研究室
小 西 嘉 雄
Yoshio Konishi
松 尾 宣 幸
Nobuyuki Matsuo
川 井 隆 夫
Takao Kawai

PCB 汚染物は電気絶縁油だけでなく、保管容器及びその内容物も含まれる。
神鋼パンテックでは、溶媒抽出分解法による PCB 汚染機器の除染技術（SED 法）を確立し、汚染油処理技術（SP 法）と併せ、汚染機器の無害化技術を開発した。
実操業プラントで実験を行い、日本の処理基準（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 $0.01\text{mg}/\text{kg}$ 以下）を充たすことを確認し、本年3月に通産省の技術評価を受けたところである。

Shinko Pantec has established a solvent extraction and decomposition (SED) process, and developed the PCB removing technology of PCB contaminated electric devices using both SED process and SP process, a chemical treatment process for the dechlorination of PCB contaminated oil. The experiment has been carried out using actual plant, and we have confirmed that the result satisfied the Japanese standard; PCB concentration on the surface of material is lower than $0.1\mu\text{g}/100\text{cm}^2$, and that of on the shredded metal is lower than $0.01\text{mg}/\text{kg}$. This has been submitted and evaluated from the committee of the Ministry of International Trade and Industry in March.

Key Words :

PCB 汚 染 機 器
ト ラ ン ス
コ ン デ ン サ
溶 媒 抽 出 分 解 法

PCB contaminated electric devices
Transformer
Capacitor
Solvent extraction and decomposition
process

まえがき

環境ホルモンの代表例として挙げられる PCB は環境リスクを考慮した場合、早急に処理が望まれるところである。

近年、燃焼法に代わり二次拡散等の環境に対する

影響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月には廃掃法が改正され、PCB 汚染物質の処理法として新たに化学法ならびに超臨界水酸化法が認められた。さらに、1999年7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¹⁾が発行された。

一方、PCBに汚染された電源トランスやコンデンサなどの機器処理技術については、1998年8月に拭取試験法で $0.1\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ 、部材採取試験法で $0.01\text{mg}/\text{kg}$ 以下という処理基準値が官報にて告示されている²⁾。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となっている。

これに対応する技術として、水素により高温で還元する方法³⁾や、溶融金属中で高温分解する方法⁴⁾が提案されているが、いずれも高温を伴い、環境大気への拡散対策などを含めて処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、溶媒抽出分解法 (SED 法⁵⁾) を開発した。本技術は、当社の開発した PCB 汚染油の処理技術「SP 法^{6), 7)}」をベースに開発したもので、機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である。

本技術は、1999年3月にトランス及びコンデンサ容器処理技術として、通産省の諮問委員会である「難分解性有機化合物処理技術検討・評価委員会」の評価を得ている。

1. 基本原理

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 法からな

る (第1図)。

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回収及び PCB の濃縮を行う。

抜き出した PCB 含有絶縁油及び PCB を溶解した洗浄液は、事前に絶縁油にて PCB 濃度調整した後、 200°C 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^{6), 7)}。

2. プロセスの特長

本プロセスの特長は次のとおりである。

- ①密閉系処理及び洗浄溶媒回収システムを採用し、PCB の蒸発や漏洩などによる二次汚染対策を講じた設備である。
- ②不燃性溶媒を使用した安全性の高い処理方法である。
- ③洗浄装置は常圧で運転するため、高压ガス法規制の対象とならない。
- ④ダイオキシン類などの有害副生成物の発生がない。

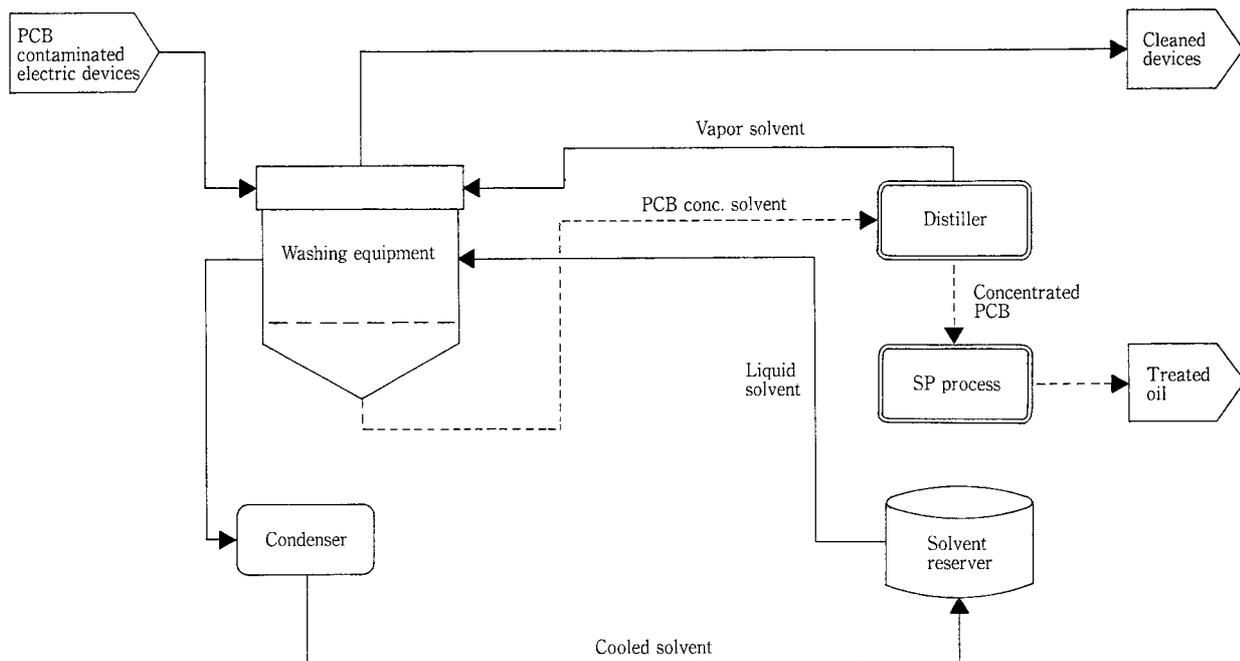
3. SED プロセスのシステム構成

3.1 処理のフロー

処理システムのフローを第2図に示す。

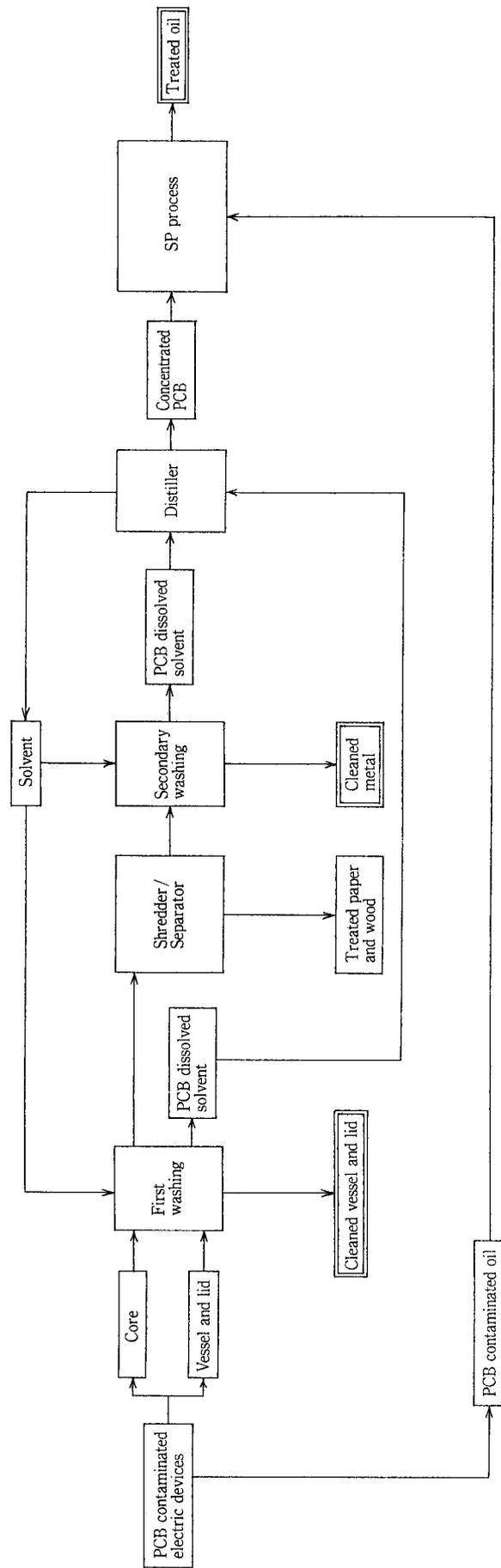
本処理は基本的にコンデンサ、トランスともに同じであるが、構成部材と構造に違いがあるため、前処理や処理条件が若干異なる。

解体室に搬入された機器は PCB 汚染油等を抜き取った後、洗浄可能な程度に分離解体を行う。通常、



第1図 SED プロセスの概要

Fig. 1 Outline of SED process



第2図 SED法プロセスフロー
 Fig. 2 Flow diagram of SED process

容器や蓋、コア（内容物）に分離する。

分離解体を行った容器や蓋、コアを、一次洗浄槽に装入して、洗浄を行う。容器・蓋は通常一次洗浄で終了する。一方、コアは、さらに解砕分別を行った後、二次洗浄槽に装入し仕上げ洗浄を行う。

除染後の電磁鋼板、銅、そしてアルミ箔などの金属はスクラップとして供され、木材や紙類など多孔質物は、PCB 付着量を低下させた後、専用容器に保管し、新たな処理基準が設定されるまで保管する。

3.2 設備の構成

本処理設備は次の示す①～⑨の設備で構成される。

①機器受け入れ区域：

PCB 汚染機器の搬入場所

②PCB 貯蔵タンク：

PCB 汚染油及び PCB 濃縮液（PCB 抽出溶媒）の貯蔵タンク

③処理前機器保管区域

④解体作業区域：処理前の機器解体室

⑤一次洗浄処理区域：

一次洗浄室（洗浄溶媒中の PCB と溶媒の蒸留分離装置を含む）

⑥一次洗浄終了物の解砕分別作業区域：

一次洗浄終了物の解砕分別処理室

⑦二次洗浄処理区域：二次洗浄装置室

⑧処理終了物保管区域

⑨PCB 濃縮液および PCB 汚染油分解区域：

PCB 無害化処理室

3.3 使用する有機溶剤

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挙げられる。

非塩素系溶剤は、

①一般に引火点が低く、装置及び作業環境を防爆仕様とする必要があること。

②人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、嚴重な安全管理が要求される。

塩素系溶剤は特別管理化学物質として指定され、本溶剤の使用は本質的な解決策となりにくい³⁾とする意見もあるが、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する。

③蒸留により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。

本システム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、現時点では本溶剤以上の利点を有す溶剤は見当たらないことなどから、処理溶剤として塩素系有機溶剤を選定した。

4. 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し、①施設の立ち入り管理、②廃棄物管理、③危険物管理、④火災予防及び防火対策、⑤作業者の安全対策、⑥環境対策などの対策を講じている。

特に重要と考えられる各処理工程での蒸発拡散や、各工程間の被処理物の移動中に起こる漏洩等による二次汚染を防止するため、次のような密閉系処理を採用した。

①各工程は、外部と遮断された連絡移動空間を共有し、これを介して行う。

②油抜き取りおよび解体分離作業は可能な限り手作業を少なくする。

③洗浄槽の開閉は、完全換気を行った後に行う。排ガスは活性炭処理を行った後、系外へ排気する。

④解砕および分別装置は、密閉・排気制御室内に設置する。

5. 実証試験

5.1 用いた試料

試験には実際の PCB 汚染トランス12個とコンデンサ2個を用いた。

トランスおよびコンデンサの容量、サイズ、重量等の諸元を第1表に、容器の外形形状およびコアの状況を写真1～3に示す。

5.2 装置

(1) 一次洗浄装置

トランスおよびコンデンサ洗浄に用いた装置の仕様を第2表に示す。

(2) 二次洗浄装置

内径寸法、幅450 mm×奥行330 mm×高さ260 mm、容積34 Lの超音波洗浄装置を用いた。

5.3 方法

最初に容器とコアとに分離し、容器、トランスコア、コンデンサコアの一次洗浄をそれぞれ行った。

一次洗浄終了後、コアを電磁鋼板で20～25 cm×15～20 cm程度、銅線で数 cm程度、絶縁フィルムは2～5 cm角程度に紙類と金属類に解砕分別した。それら試料を個別に二次洗浄槽に装入し、洗浄を行っ

第 1 表 試料の仕様

Table 1 Specifications of Samples

| Sample | Number | Weight (kg) | Dimension [cm] |
|-------------|---------------|-------------|---------------------|
| | | | Width×Length×Height |
| Transformer | 50~100 (kVA) | 4 | 約350 |
| | 100 (kVA) | 5 | 約550 |
| | 250~400 (kVA) | 3 | 約1300 |
| Capacitor | 2.1 μF | 2 | 40 |
| | | | 34×14×37 |

第 2 表 一次洗浄槽仕様

Table 2 Specification of the first washing equipment

| | Dimension | Treatment capacity |
|-------------|-------------------------|--------------------------------|
| | Width×Length×Height [m] | |
| Transformer | 2.3×2.4×2.6 | 10[ton/batch] 10~15[/batch] |
| Capacitor | 2.1×1.6×1.0 | 600[kg/batch] 15[/batch] |

た。

5.4 試料サンプリング

試料サンプリングは、洗浄試料を全てサンプリングした。容器および電磁鋼板は拭取り法²⁾、トランスコア銅線および絶縁紙、コンデンサコア試料（絶縁フィルム、アルミ箔）はそれぞれ部材採取法²⁾で行った。

試料のサンプリング量は、銅線約200 g、電磁鋼板20~25 cm×15~20 cmの板3ないし4枚（総面積約2000 cm²、重量約200 g）、絶縁紙約50 g、アルミ箔約50 gである。

5.5 分析

(1) 全 PCB 分析

全 PCB の分析は、官報告示²⁾に従って行った。

(2) コプラナー PCB, ダイオキシン類の分析

洗浄前後の試料を用いて、本処理によるダイオキシン類などの有害副生成物の有無を確認した。

分析法ならびに定量下限は、ダイオキシン類測定マニュアル^{9), 10)}に従った。

5.6 結果ならびに検討

(1) 洗浄結果

洗浄結果の一例を第3表に示す。

トランス容器は洗浄前0.782 g/100 cm²の付着量であったが、一次洗浄により0.05 μg/100 cm²まで洗浄できた。

コンデンサ容器は1.19 g/100 cm²の付着量が一次

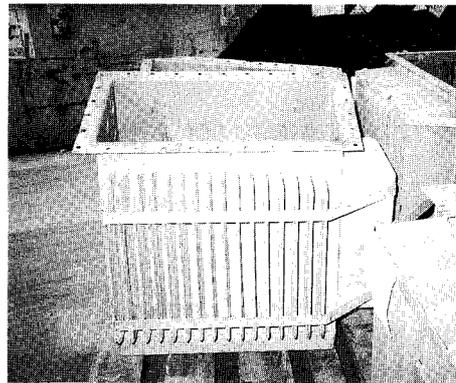


写真 1 トランス容器外観

Photo. 1 Photograph showing the appearance of transformer vessels

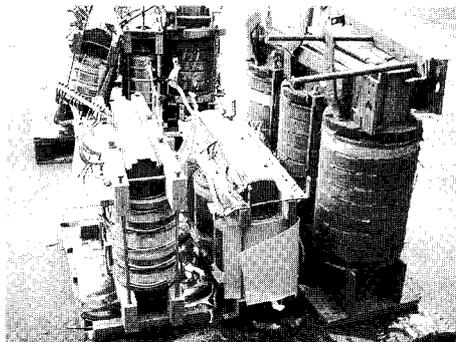


写真 2 トランスコアの外観

Photo. 2 Photograph showing the appearance of transformer carcasses

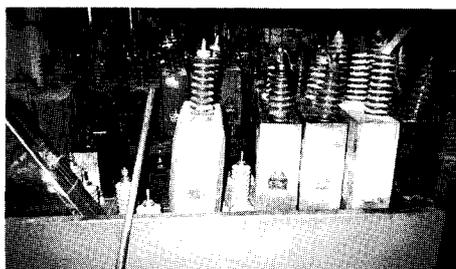


写真 3 コンデンサ外観

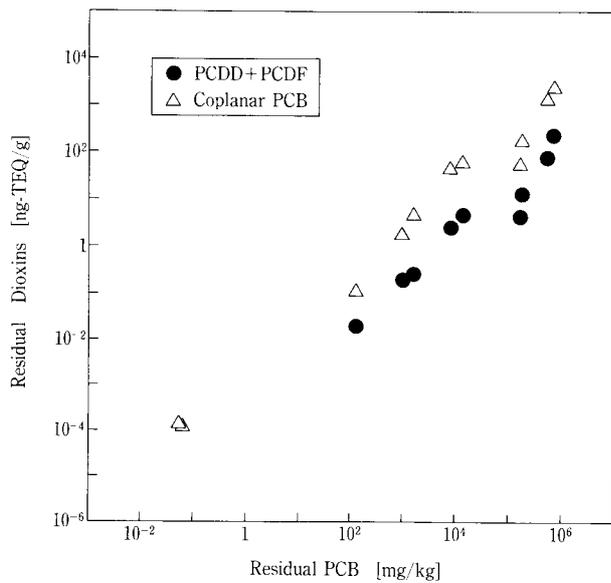
Photo. 3 Photograph showing the external appearance of capacitor

第 3 表 試料の洗浄試験結果
Table 3 The result of experiment

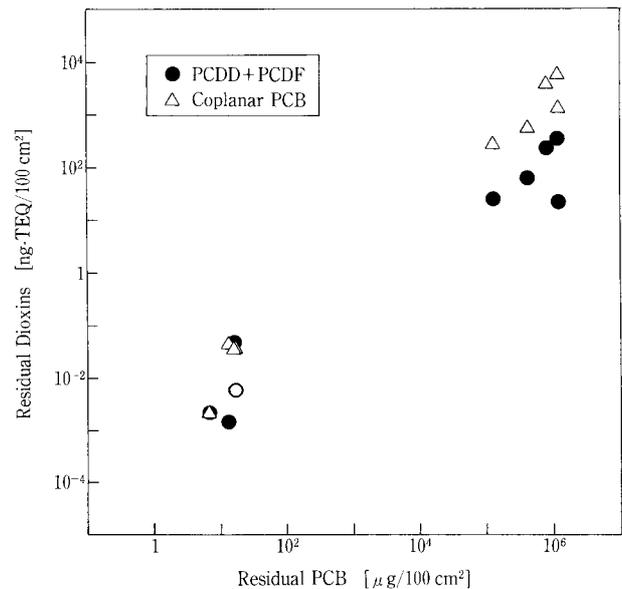
| Sample | | Residual PCB concentration | | |
|-------------|--|----------------------------|---------------------|----------------------|
| | | Before washing | After first washing | After second washing |
| Transformer | Vessel [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | 782 000 | 0.05 | |
| | Plate [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | 414 000 | 0.11 | 0.007 |
| | Copper [mg/kg] | 13 800 | 0.011 | 0.003 |
| | Paper [mg/kg] | 427 000 | 0.86 | |
| Capacitor | Vessel [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | 1 190 000 | 0.04 | |
| | Aluminum foil [mg/kg] | 271 000 | 82.4 | <0.001 |
| | Plastic film [mg/kg] | 136 000 | 772 | 1.09 |

第 4 表 ダイオキシン類 (全 PCDDs+全 PCDFs) 及びコプラナ PCB 分析結果
Table 4 The analytical results of Dioxins

| Sample | | PCDD+PCDF | | Coplanar PCB | |
|-------------|--|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| | | Before washing | After first washing | Before washing | After first washing |
| Transformer | Vessel [ng-TEQ/100cm ²] | 250 | 0.0062 | 4 100 | 0.038 |
| | Plate [ng-TEQ/100cm ²] | 27 | <0.0023 | 300 | 0.0021 |
| | Copper [ng-TEQ/g] | 2.7 | <0.00048 | 47 | 0.00012 |
| | Paper [ng-TEQ/g] | 84 | 0.021 | 1 400 | 0.12 |
| Capacitor | Vessel [ng-TEQ/100cm ²] | 24 | <0.05 | 1 400 | 0.036 |
| | Aluminum foil [ng-TEQ/g] | 4.7 | 0.21 | 57 | 1.9 |
| | Plastic film [ng-TEQ/g] | 14 | 0.28 | 190 | 5 |



第 3 図 残留 PCB 濃度とダイオキシン類及びコプラナ PCB 濃度の関係 (オイル, 銅線, アルミ箔, 紙類)
Fig. 3 The relationship between residual Dioxins and residual PCB in Oil, on Copper wire, Aluminum foil and Paper



第 4 図 残留 PCB 濃度とダイオキシン類及びコプラナ PCB 濃度の関係 (容器, 電磁鋼板)
Fig. 4 The relationship between residual Dioxins and residual PCB on the surface of Vessel, and electromagnetic steel plate

洗浄により0.04 $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ まで洗浄できた。

トランス電磁鋼板は、0.414 $\text{g}/100 \text{ cm}^2$ の付着量が一次洗浄後には0.11 $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ となり、二次洗浄後には0.007 $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ となった。

トランス銅線は洗浄前13.8 g/kg 部材の付着量であったが、一次洗浄後には0.011 mg/kg を、そして二次洗浄後には0.003 mg/kg となった。

トランス絶縁紙は、洗浄前427 g/kg 部材であったが、一次洗浄後には0.86 mg/kg に低下した。

アルミ箔は洗浄前271 g/kg 部材であったが、一次洗浄後には82.4 mg/kg を、そして二次洗浄後には0.001 mg/kg 以下に低下した。

絶縁フィルムは洗浄前136 g/kg 部材であったが、一次洗浄後には772 mg/kg となり、二次洗浄後には1.09 mg/kg まで洗浄できた。

前述のように、絶縁紙及び絶縁フィルムなどの紙

類を除き、日本の処理基準を充たす結果が得られた。

洗浄時間は、本試験では一次洗浄で約60時間、二次洗浄で約3時間程度であった。しかしながら、洗浄時間はPCB付着濃度、被洗浄物の量、形状及び洗浄溶媒の使用量等に依存する。

従って、最適な被洗浄物の量及び溶媒量を選択することにより、洗浄時間の短縮が可能である。

(2) 試料のダイオキシン類およびコプラナー PCB 分析結果

一次洗浄後のダイオキシン類およびコプラナー PCB 分析結果を第4表に示す。また、PCB濃度との相関は第3、4図に示すように、両者が洗浄によって減少し、高い相関を示すことから、ダイオキシン類およびコプラナー PCB は本洗浄によって選択的に残留しないこと、しかも PCB からこれら物質への変成が生じないことが確認できた。

6. PCB 分解実験

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⁷⁾を第5、6表に示す。

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 も完全に分解することが判った。

7. 環境モニタリング

今回実験を行った工場建屋の装置近傍で作業環境大気のサンプリングを行い、全PCB、ダイオキシン類、コプラナー PCB 分析を行った結果を第7表にまとめて示す。

全PCBがもっとも高いところは汚染物保管スペースであったがいずれも25 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下であり、作業環境基準

第5表 PCB汚染油処理試験結果

Table 5 The dechlorination test result of PCB contaminated oil

| No. | PCB conc. | Volume (L) | React. time (min.) | PCB conc. after reaction (mg/kg) |
|-----|-----------|------------|--------------------|----------------------------------|
| 1 | 10ppm | 540 | 10 | N.D |
| 2 | 10ppm | 490 | 10 | N.D |
| 3 | 10ppm | 500 | 10 | N.D |
| 4 | 10ppm | 520 | 10 | N.D |
| 5 | 10ppm | 520 | 10 | N.D |
| 6 | 10ppm | 500 | 10 | N.D |
| 7 | 100ppm | 485 | 60 | N.D |
| 8 | 100ppm | 485 | 60 | N.D |
| 9 | 1% | 150 | 40 | N.D |
| 10 | 1% | 150 | 40 | N.D |
| 11 | 10% | 100 | 120 | N.D |
| 12 | 10% | 100 | 180 | N.D |

Detection limit: 0.02mg/kg

第6表 処理絶縁油のダイオキシン類(全PCDDs+全PCDFs)及びコプラナーPCB分析結果

Table 6 Analytical result of Dioxins in treated oil

| Sample | Items | PCDD+PCDF [pg-TEQ/g] | | Coplanar PCB [pg-TEQ/g] | |
|-------------------|--------|----------------------|-------|-------------------------|-------|
| | | Before | After | Before | After |
| PCB concentration | 10ppm | N.D | N.D | 1.5×10^3 | N.D |
| | 100ppm | N.D | N.D | 12×10^3 | N.D |
| | 1% | 5.8×10^3 | N.D | 1.1×10^5 | N.D |
| | 10% | 33×10^3 | N.D | 2.3×10^6 | N.D |

Detection limit: 5pg-TEQ/g

第7表 環境影響調査

Table 7 PCB and Dioxins Assessment of work area

| Sampling place | Items | Result |
|--------------------------|--|--------|
| Washing equipment | Total PCB [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] | 1.9 |
| | PCDD+PCDF [$\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 3.0 |
| | Coplanar PCB [$\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 0.026 |
| Exhaust gas exit | Total PCB [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] | 1.7 |
| | PCDD+PCDF [$\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$] | <1.6 |
| | Coplanar PCB [$\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 0.0017 |
| Sample storage | Total PCB [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] | 25 |
| | PCDD+PCDF [$\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 8.5 |
| | Coplanar PCB [$\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 0.049 |
| Treated material storage | Total PCB [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] | 0.8 |
| | PCDD+PCDF [$\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 1.4 |
| | Coplanar PCB [$\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$] | 0.0078 |

値 $0.1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ よりはるかに低い値を示した。

ダイオキシン類はもっとも高い値が $8.5 \text{ pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ であった。

コプラナー PCB は $0.049 \text{ ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ 以下であった。

8. 結果のまとめ

容器洗浄は一次洗浄で $0.05 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 以下まで洗浄できた。

電磁鋼板、および銅線は一次洗浄によっておよそ $0.1 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ および $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ に到達したが、さらに完全を期すため二次洗浄を行い、基準値を確実に達成可能であることを示した。

コンデンサコア（アルミ箔）は、一次および二次洗浄の併用により、基準値を確実に達成できることを確認した。

作業環境測定により作業環境基準値を充足する結果が得られた。

むすび

本稿では、トランス、コンデンサなどの PCB 汚染機器の 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、処理設備のフロー、実証試験結果、および設備上の安全対策について述べ、本技術が日本の処理基準、環境基準を充足する技術であることを明らかにした。

現在これらの結果を踏まえて、新たにモデルプラントを建設中である。

【参考文献】

- 1) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術資料集（1999）
- 2) 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
- 3) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理事情米国・カナダ調査報告書（1997）
- 4) PCB に関する国際セミナー：日本環境衛生センター（1996）
- 5) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol. 42，No. 2（1999），p. 16.
- 6) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol. 41，No. 2（1998），p. 90.
- 7) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol. 42，No. 1（1998），p. 34.
- 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.
- 9) 公害対策技術同友会：ダイオキシン類測定マニュアル（1997）
- 10) 公害対策技術同友会：続・ダイオキシン類測定マニュアル（1997）

連絡先

小西嘉雄

技術開発本部
研究開発部
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6510

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

松尾宣幸

技術開発本部
研究開発部
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6510

E-mail n.matsuo@pantec.co.jp

川井隆夫
(工学博士)

技術開発本部
研究開発部
第2研究室
主任研究員

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6510

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