【 論 文 】

真空加熱分離法による PCB 使用電気機器からの PCB 分離における処理条件の影響

齋 藤 哲^{*,**}・大 林 宏 至^{*}・中 井 智 司^{**}・細 見 正 明^{**}

【要 旨】 真空加熱分離法による PCB 使用電気機器からの PCB 分離実験をパイロットスケールの実験プラントを使用して実施し、処理温度および処理時間が PCB 分離処理の性能に及ぼす影響について検討した。試料には実際の PCB 廃棄物で低濃度 PCB 汚染物であるワニス含浸柱上トランスおよび高濃度 PCB 汚染物である高圧トランスおよびコンデンサを使用した。処理圧力は 100 Pa に固定し、処理温度を 200 ～ 400℃、処理時間を 1 ～ 3 時間で変化させて実験を行った。その結果、ワニス含浸柱上トランスは、処理温度 300℃、処理時間 1 時間が最適な処理条件であると考えられた。一方、高圧トランスおよびコンデンサは、処理温度 400℃、処理時間 1 時間が最適な処理条件であると考えられた。

キーワード： 真空加熱, PCB, 分離, トランス, コンデンサ

1. は じ め に

平成 13 (2001) 年 7 月 15 日から「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が施行され、平成 28 (2016) 年 7 月 14 日までの処理が義務づけられたことにより、PCB 汚染物の早期処理が期待されている。

PCB 汚染物からの PCB 除去方法としては溶剤による洗浄法があるが、木材や絶縁紙のような PCB が含浸しているものは、細かく裁断して洗浄する必要がある¹⁾、洗浄方法によっては数 100 mg/kg 残留する²⁾場合があることが報告されている。これら含浸性部材の PCB 除去方法のひとつとして、真空加熱分離法が有効であることが報告されている^{3,4)}。

真空加熱分離法は真空下で廃棄物を加熱することにより、蒸発する物質と蒸発しない物質に分離する処理方法である。真空下で処理が行われることから、有害物質が

環境中に漏洩する危険性が少なく、ダイオキシン類等の新たな有害物質を生成しないことが特徴である。真空加熱分離法には 200℃ 程度までの低温度で処理する方法³⁾と、200℃ を超えた高温度で処理する方法⁴⁾があり、木材や絶縁紙等を熱分解させるかどうかは最も異なる点である。低温度では木材や絶縁紙等を熱分解させずに処理することができる反面、木材や絶縁紙等を細かく裁断する必要がある。一方、高温度では木材や絶縁紙等を細かく裁断せずそのまま処理することができる反面、熱分解成分が生成する。熱分解成分は PCB 分解処理に影響を与える可能性が懸念されているが、複数の PCB 分解処理技術で PCB を分解できることが確認されている⁵⁾。

大林ら⁶⁾はコンデンサを試料として処理圧力 10 Pa、処理温度 400℃ の処理条件とした高温度での真空加熱分離法により、金属類は拭き取り試験で 0.1 μg/100 cm² 以下 (卒業判定基準値)、絶縁紙炭化物は含有量試験で 0.5 mg/kg 以下 (処理目標値) という結果を得た。しかし、柱上トランスや高圧トランスといった他の電気機器、ウェスや活性炭等への適応性については報告されておらず、これら PCB 汚染物への適応性の検討が望まれる。また、コンデンサについても他の処理条件における分離性能は未確認である。

そこで、本研究では真空加熱分離法における PCB 分離処理の最適処理条件を見出すことを目的として、実際

原稿受付 2004.9.7 原稿受理 2005.7.14

* ゼロ・ジャパン(株) 技術部

** 東京農工大学工学部

連絡先: 〒163-0558 東京都新宿区西新宿 1-26-2

新宿野村ビル 10 階

ゼロ・ジャパン(株) 技術部 齋藤 哲

E-mail: saitoh@zero-japan.co.jp

の PCB 廃棄物である PCB 使用電気機器からの PCB 分離実験を処理温度および処理時間を変化させて行った。

2. 実験方法

2.1 概要

PCB 使用電気機器のうち、低濃度 PCB 汚染物であるワニス含浸柱上トランスおよび高濃度 PCB 汚染物である高圧トランスおよびコンデンサを試料として実験を行った。真空加熱炉内の圧力（以下、処理圧力という）は 100 Pa に固定し、試料中の温度（以下、処理温度という）は 200℃、300℃ および 400℃ とし、これらの処理温度で保持する時間（以下、処理時間という）は 1 時間、2 時間および 3 時間とした。ここでいう処理時間とは、真空加熱炉に投入して加熱し、処理温度に達してから時間をいう。なお、処理温度 200℃、300℃、400℃ に達するまでの時間は、ワニス含浸柱上トランスおよび高圧トランスがそれぞれ約 6 時間 30 分、約 5 時間 45 分、約 5 時間、コンデンサがそれぞれ約 9 時間 30 分、約 6 時間 45 分、約 5 時間であった。処理温度が高くなるほど処理温度に達するまでの時間が短くなったのは、ステファン・ボルツマンの法則⁷⁾により説明できる。すなわち、処理温度が高くなることによりヒータ温度を高くすることができたことから、対象物に与える熱量を多くすることができたためである。

処理圧力を固定した理由は、100 Pa は汎用の真空ポンプで簡単に到達可能な圧力であることと、一般的に圧力を 1 / 10 にするためには真空ポンプの大きさは 10 倍、価格も約 10 倍となり、100 Pa よりも低い圧力は不経済であると判断したためである。

処理実験後の金属類および碍子は「表面拭き取り法」⁸⁾により PCB の分析を行った。本研究を開始した 2000 年では、絶縁紙およびその炭化物の卒業判定基準に関して

は分析方法が未定であった。そこで、トルエンを抽出溶剤としたソックスレー抽出により PCB 含有量の測定を行い⁹⁾、その処理目標値を PCB 分解処理後の油中の卒業判定基準である 0.5 mg/kg とした。

2.2 実験装置

実験には真空加熱分離法のパイロットスケールの実験機を使用した。Table 1 に実験機の主な仕様を、Fig. 1 に実験機の構成図を示す。

Fig. 1 に示すように、真空加熱分離設備は主に真空加熱炉、オイルシャワー、真空凝縮器、真空ポンプ、活性炭フィルタから構成されている。真空加熱炉に投入した PCB を含有した試料は、輻射熱で加熱されるとともに真空ポンプにより真空状態に保持され、真空状態で加熱される。試料に含有されていた PCB は沸点に達して蒸発し、真空凝縮器側に吸引され、オイルシャワーおよび真空凝縮器により冷却されることによって凝縮し、回収タンクに回収される。真空ポンプの後段には常圧凝縮器が設置されており、さらに環境に対する系全体の安全を確保するため、大気へ放出する前の気体は活性炭フィルタを通過するシステムとなっている。

2.3 試料

2.3.1 ワニス含浸柱上トランス

Table 2 に実験に使用したワニス含浸柱上トランスの主な仕様を、Fig. 2 にワニス含浸柱上トランスの構成図と実験対象とした部材名を示す。

柱上トランスの油中 PCB 濃度は 10 ppm 前後であったが、処理温度 200℃、処理時間 3 時間の試料は 46 ppm で他に比べて高かった。ワニス含浸柱上トランスの絶縁紙中の PCB 濃度は油中 PCB 濃度の約 1 / 3 であったが、ワニスレス柱上トランスは約 85% であった。ケースとコアはボルトを外すだけで簡単に分別できること、ケー

Table 1 Plant specifications

Dimension	Width 3300 mm ; Length 9000 mm ; Height 4025 mm
Weight	15 ton
Effective dimension	Width 600 mm ; Length 900 mm ; Height 600 mm
Maximum temperature	650℃
Final pressure	10 Pa
Capacity	324 L/batch or 700 kg/batch
Oil shower	Flow volume, 16 m ³ /hr ; Atomized particle size, < 0.5 mm ; Temperature, 10 - 15℃
Vacuum condenser	Multi-tube type ; Surface area, 10 m ² ; Temperature, 10 - 15℃
Atmospheric condenser	Multi-tube type ; Surface area, 1 m ² ; Temperature, 10 - 15℃
Activated carbon filter	Activated carbon, 60 kg

Fig. 1 Plant set up in this study

Table 2 Experimental sample specifications of varnish pole transformer

Processing temperature (°C)	200	200	200	300	400	200 *
Processing duration (hour)	1	2	3	1	1	1
Oil type	Insulating oil					
PCB content in oil (mg/kg)	9.1	12	46	9.5	7.9	9.4
PCB content in paper (mg/kg)	3.1	4.5	16	2.9	3.0	8.0
Weight (core only) (kg)	42.4	42.6	42.4	41.8	42.6	41.5
Dimension (core only) (mm)	Width : 250, Length : 150, Height : 300					

*: Varnishless pole transformer

Fig. 2 Schematic structure of varnish pole transformer

スは洗浄法で容易に PCB を除去できることから、本実験ではコアを試料とした。処理後に各部材に残留した PCB 濃度（以下、残留濃度という）は、鉄心はコア中心

部から内側、中間、外側それぞれの鉄板に残留した PCB を分析した。コイルは外側の一次コイルおよび内側の二次コイル、一次コイルと二次コイルの間（以下、一次 / 二次コイル間という）、それぞれの絶縁紙に残留した PCB を分析した。

2.3.2 高圧トランス

Table 3 に実験に使用した高圧トランスの主な仕様を、Fig. 3 に高圧トランスの構成図と実験対象とした部材名を示す。

高圧トランスの油中 PCB 濃度は 60% であった。各部材中の PCB 濃度は試料を解体する必要があるため、作業中や環境中への暴露を最小限にするため分析しなかった。ケースとその蓋は溶接されていてケースとコアを容易に分別できないこと、高濃度の PCB が使用されているため解体や分別には細心の注意が必要であることから、本実験では高圧トランスすべてを試料とした。残留濃度は、鉄枠は左右の外枠と中心の枠、それぞれの鉄枠に残留した PCB を分析した。コイルは外側の一次コイルおよび内側の二次コイル、それぞれの絶縁紙に残留した PCB

Table 3 Experimental sample specifications of high voltage transformer

Processing temperature (°C)	200	400
Processing duration (hour)	1	1
Oil type	KC 1000 (KC 500 : 60%, Trichlorinated benzene : 40%)	
PCB content in oil (%)	60	60
PCB content in paper (mg/kg)	not analyzed	
Weight (after draining oil) (kg)	147.8	148.7
Dimension (mm)	Diameter : 480, Height : 1150	

を分析した。一次コイルは6個使用されていたことから、上から1番目と3番目を分析した。

2.3.3 コンデンサ

Table 4 に実験に使用したコンデンサの主な仕様を、Fig. 4 にコンデンサの構成図と実験対象とした部材名を示す。

コンデンサの油中 PCB 濃度は 100% であった。各部材中の PCB 濃度は高圧トランスと同様の理由から分析しなかった。また、本実験ではコンデンサすべてを試料とした。残留濃度は、素子は 16 個使用されていたことから、上から 3 番目、8 番目、13 番目を取り出し、それぞれアルミ箔と絶縁紙に残留した PCB を分析した。

2.4 シャワー油

本実験では、オイルシャワー用溶剤（以下、シャワー油という）として PCB 化学分解法に使用されている炭化水素系油を使用した。ワニス含浸柱上トランスの実験には、低濃度 PCB 汚染油の分解技術である有機アルカリ金属分解法 (t-BuOK 法)¹⁰⁾ で使用する絶縁油を、高圧トランスおよびコンデンサの実験には、高濃度 PCB 汚染油の分解技術である触媒水素化脱塩素化法 (Pd/C 法)¹¹⁾ で使用する炭化水素系油をシャワー油として使用した。これらの物理化学的性状を Table 5 に示す。

2.5 操作手順

真空加熱分離法における操作手順を以下に示す。試験に要する時間は、試験条件により異なるが、14～24 時間 / バッチである。

- (1) 試料 (PCB 汚染電気機器) を真空加熱炉に投入

Fig. 3 Schematic structure of high voltage transformer

Fig. 4 Schematic structure of capacitor

Table 4 Experimental sample specifications of capacitor

Processing temperature (°C)	200	300	400
Processing duration (hour)	1	1	1
Oil type	KC 300		
PCB content in oil (%)	100	100	100
PCB content in paper (mg/kg)	not analyzed		
Weight (kg)	74.6	72.6	72.9
Dimension (mm)	Width : 250, Length : 150, Height : 850		

Table 5 Shower oil specifications

			Insulating oil	Hydrocarbon-based oil
Density	at 15°C	(g/cm ³)	0.868	0.828
Kinetic viscosity	at 40°C	(mm ² /s)	7.9	6.7
	at 100°C		2.2	2.0
Boiling point	atmospheric	(°C)	220 - 450	277 - 396
Flash point	atmospheric	(°C)	160	160
Vapor pressure	at 20°C	(Pa)	unknown	< 13

する。

- (2) 100 Pa まで減圧した後、真空加熱炉にキャリアガスとして窒素ガスを注入し、真空加熱炉を処理温度まで直線的に加熱する。
- (3) 真空加熱炉を処理温度、所定圧力に制御しながら試料を処理温度まで加熱する。
- (4) 処理温度で処理時間の間保持する。
- (5) 100 Pa まで減圧した後、加熱を終了する。
- (6) 減圧を継続しながら冷却ファンで真空加熱炉の外周に冷気を送り、強制的に 100°C 以下まで冷却する。
- (7) 減圧を終了し、窒素で大気圧まで復圧する。
- (8) 処理後の試料を真空加熱炉より取り出す。
- (9) 分離した PCB 含有油を回収する。

3. 結果および考察

3.1 ワニス含浸柱上トランス

3.1.1 処理時間の比較

処理温度を 200°C に固定し、処理時間を 1 時間、2 時間、3 時間としたときの PCB 残留結果を各部材毎に Table 6 に示す。

絶縁紙の PCB 分離効率をこれを R 、処理前の PCB 濃度（以下、初期濃度という）を C_{pi} 、残留濃度を C_{pr} として次式により求めた。

$$R(\%) = (C_{pi} - C_{pr}) / C_{pi} \times 100 \quad (1)$$

残留濃度が 0.94 mg/kg となった処理時間 2 時間の一次 / 二次コイル間の絶縁紙を除けば、鉄心が 0.0033 ~ 0.0099 $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、絶縁紙が 0.073 ~ 0.40 mg/kg となり、卒業判定基準値および処理目標値を満足した。

鉄心の残留濃度は、処理時間、分析部位にかかわらず 0.01 $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 以下となり、処理時間の違いによる傾向は認められなかった。

絶縁紙の残留濃度および分離効率からいずれの処理時間においても一次 / 二次コイル間の絶縁紙が最も PCB が分離されにくい部材であると考えられる。これはワニス含浸柱上トランスの構造から、最も PCB が分離されにくいのが絶縁紙の中心部となる一次 / 二次コイル間であると推定されるためである。すなわち、試料は外側から加熱されることから、絶縁紙に含浸した PCB は表面から沸点に達して蒸発、分離され、中心部へと徐々に熱が伝わるとともに中心部の PCB が蒸発する。中心部の PCB は、蒸発しても中心部から外側または内側表面まで移動しないと試料から分離されない。特に絶縁紙のような含浸性部材はその中を移動しなくてはならず、さらにコイルは絶縁紙を何重にも巻き付けたものであることから、蒸発経路が複雑となって PCB 等の油は残留しやすいと考えられる。

一方、処理時間の長さと残留濃度および分離効率との関係には明確な傾向はみられなかった。この理由として

Table 6 Experimental results for varnish pole transformer (Processing temperature : 200°C)

Analyzed part			Processing duration				Standard
			1 hour	2 hours	3 hours	1 hour*	
Iron plate	Outside	Attached amount ($\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$)	0.0035	0.0055	0.0099	0.0026	0.1
	Middle		0.0039	0.0033	0.0053	0.0038	
	Inside		0.0049	0.0039	0.0035	0.0046	
Paper	Outside of primary coil	Content (mg/kg)	0.11	0.29	0.14	0.034	None (Targeted value is 0.5)
	Between primary and secondary coils		0.40	0.94	0.17	0.040	
	Secondary coil		0.073	0.18	0.091	0.037	
Paper	Outside of primary coil	Separation efficiency (%)	96.5	93.6	99.1	99.6	—
	Between primary and secondary coils		87.1	79.1	98.9	99.5	
	Secondary coil		97.6	96.0	99.4	99.5	

* : Varnishless pole transformer

初期濃度による影響、試料に塗られたワニスによる影響の2つが考えられる。

初期濃度による影響については、処理時間と絶縁紙中の初期濃度および分離効率の傾向が逆転した。つまり、処理時間3時間は初期濃度が処理時間1時間の約5.2倍に対して、3倍の処理時間で分離効率が処理時間1時間よりも良い結果となっているのに対し、処理時間2時間は初期濃度が処理時間1時間の約1.5倍に対して、2倍の処理時間でも分離効率が処理時間1時間よりも悪い結果となった。初期濃度の影響によるものであれば、この比較より処理時間3時間の分離効率は処理時間2時間よりも悪くなるはずであるが、実際は良くなっている。したがって、初期濃度による影響ではないと考えられる。

試料に塗られたワニスによる影響については、処理時間2時間の試料が他に比べてワニスが多く塗られていたことを目視で確認した。ワニス含浸柱上トランスは絶縁紙にワニスが被覆剤として塗られており、その量は試料によって異なる。ワニスは200℃程度の温度では分解されず、そのままの状態を保つことを処理後の試料で確認した。

そこで、ワニスがPCB分離に及ぼす影響を検証するため、ワニス含浸柱上トランスとワニスレス柱上トランスによるワニスの有無の比較実験を行った。処理温度200℃、処理圧力100 Pa、処理時間1時間におけるワニスレス柱上トランスのPCB残留結果を各部材毎にTable 6に示す。

ワニスレス柱上トランスの油中のPCB濃度はワニス含浸柱上トランスとはほぼ同じ、絶縁紙中の初期濃度は約2.5倍であった。鉄心の残留濃度はどちらの試料も分析部位にかかわらず0.0026～0.0049 μg/100 cm²で同レベルであるのに対し、絶縁紙はワニス含浸柱上トランスが0.073～0.40 mg/kg、ワニスレス柱上トランスが0.034～0.040 mg/kgでワニス含浸柱上トランスの約1/2～1/10となり、分離効率も100%に近い値となった。鉄心の残留濃度は、ワニス含浸柱上トランス、

ワニスレス柱上トランスとも同レベルであったにもかかわらず、絶縁紙に差がみられるのは、明らかにワニスが絶縁紙からのPCB分離を阻害していると考えられる。

なお、3時間以上の処理時間については、神戸らの研究により処理時間10時間で卒業判定基準値、処理目標値を満足することが報告されている³⁾が、処理時間を延ばすことは不経済であると判断し、実施しなかった。

したがって、処理温度200℃、処理圧力100 Paの処理条件下ではワニスの有無がPCBの分離を阻害し、処理時間に影響することが確認された。しかし、ワニスの量による分離阻害については明確に示すことができなかったため、ワニスの量によっては1～3時間の処理時間において、絶縁紙が処理目標値を満足しない可能性もある。そこで本研究では、処理時間を1時間として、ワニスの影響を克服するために処理温度を上げる方向で研究を進めた。

3.1.2 処理温度の比較

処理時間を1時間に固定し、処理温度を200℃、300℃、400℃としたときのPCB残留結果を各部材毎にTable 7に示す。

鉄心の残留濃度が0.0012～0.0065 μg/100 cm²、絶縁紙が0.013～0.40 mg/kgとなり、いずれも卒業判定基準値、処理目標値を満足した。

鉄心の残留濃度は、処理温度、分析部位にかかわらず0.01 μg/100 cm²以下で同レベルとなった。わずかながら外側、中間、内側の順で残留濃度が高くなる傾向がみられるが、0.001 μg/100 cm²オーダーでの差であることから、有意差はないと考えられる。

絶縁紙の残留濃度は、処理温度200℃よりも300℃と400℃のほうが低い値となり、分離効率は処理温度200℃よりも300℃と400℃のほうが良い結果となった。これは処理温度が高いほうが、PCB分離に優位であることを示している。しかしながら、処理温度300℃と400℃の結果が逆転した。この理由として初期濃度による影響、試料に塗られたワニスによる影響、PCBの再付着

Table 7 Experimental results for varnish pole transformer (Processing duration: 1 hour)

Analyzed part			Processing temperature			Standard
			200℃	300℃	400℃	
Iron plate	Outside	Attached amount (μg/100 cm ²)	0.0035	0.0040	0.0012	0.1
	Middle		0.0039	0.0042	0.0032	
	Inside		0.0049	0.0065	0.0040	
Paper	Outside of primary coil	Content (mg/kg)	0.11	0.069	0.10	None (Targeted value is 0.5)
	Between primary and secondary coils		0.40	0.013	0.036	
	Secondary coil		0.073	0.035	0.051	
Paper	Outside of primary coil	Separation efficiency (%)	96.5	97.6	96.7	—
	Between primary and secondary coils		87.1	99.6	98.8	
	Secondary coil		97.6	98.8	98.3	

による影響の3つが考えられる。

初期濃度による影響については、絶縁紙中の初期濃度はいずれも 2.9 ～ 3.0 mg/kg でほぼ同じである。したがって、初期濃度による影響ではないと考えられる。

試料に塗られたワニスによる影響については、処理温度 300℃ および 400℃ ではワニスは熱分解により炭化しており、被覆剤としての機能は失われて PCB 分離を阻害しなくなっている。したがって、ワニスによる影響ではないと考えられる。

PCB の再付着による影響については、大林ら¹²⁾により、再付着量は炭化の進み具合（以下、炭化度という）に比例することが報告されている。絶縁紙は 270℃ 付近から急に熱分解が進行して炭化し、炭化度は温度が高いほど進む。PCB の再付着は真空加熱炉内に PCB が残留することにより引き起こされることから、PCB 分離過程において蒸発した PCB が熱電対や圧力計の取付口等の炉内の温度が低い箇所（以下、コールドスポットという）に凝縮した場合も引き起こされると考えられる。つまり、冷却過程においてコールドスポットから蒸気圧分の PCB が揮発し、炭化した絶縁紙に付着したと考えられる。ワニス含浸柱上トランスの構造から最も再付着の影響を受けやすいのは一次コイル外側であり、最も受けにくいのは一次/二次コイル間である。本実験結果はこの現象を表しており、ほとんど炭化していない処理温度 200℃ は一次/二次コイル間の残留濃度が最も多く、炭化している処理温度 300℃ および 400℃ は一次/二次コイル間の残留濃度が最も少なくなり、それぞれの傾向が逆転しているのもこのためであると考えられる。処理温度 200℃ でも再付着は起こるが、炭化されていないため結果的に再付着による影響を無視できたと考えられる。

以上の結果から、低濃度 PCB 汚染物であるワニス含浸柱上トランスの最適な処理条件は、処理温度 300℃、処理圧力 100 Pa、処理時間 1 時間である。

3.2 高圧トランス

処理時間を 1 時間に固定し、処理温度は実験に使用できる高圧トランスの数が限定されていたため、200℃ と 400℃ での実験を行い、各部材毎の残留結果を Table 8 にまとめた。

処理温度 200℃ では、鉄枠の残留濃度が 0.20 ～ 0.59 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 、碍子が 2.8 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 、ケースが 18 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 、絶縁紙が 40 ～ 400 mg/kg となり、いずれの結果も卒業判定基準値、処理目標値を満足しなかった。しかしながら、処理温度 400℃ では、残留濃度が 0.17 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ となった碍子を除けば、鉄枠が 0.0028 ～ 0.0071 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 、ケースが 0.049 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 、絶縁紙が 0.080 ～ 0.21 mg/kg となり、卒業判定基準値、処理目標値を満足した。

高圧トランスの場合、ワニス含浸柱上トランスとは異なり、処理温度 200℃ で全体的に高い残留濃度となった。これは絶縁紙が含浸性部材であるためと、高圧トランスが高濃度 PCB 汚染物であるためと考えられる。圧力 130 Pa における PCB の沸点は、5 塩化物で 145℃、6 塩化物で 157℃ である¹³⁾ことから、処理圧力 100 Pa、処理温度 200℃ では PCB は蒸発し、分離されるはずである。しかしながら、3.1 で述べたとおり絶縁紙は蒸発経路が複雑となり PCB 等の油は残留しやすいと考えられる。この場合、油中の PCB 濃度が高いほど残留する PCB は多くなることから、高濃度 PCB 汚染物である高圧トランスは低濃度汚染物であるワニス含浸柱上トランスに比べて高い残留濃度となったと考えられる。

なお、処理時間を延長することにより残留濃度を少なくすることは可能であると考えられるが、処理目標値を満足するためには残留濃度を 800 倍も少なくしなくてはならず、3.1 で述べたとおり処理時間を延長することは不経済であると考えられる。

処理温度 400℃ では碍子が卒業判定基準値を満足しなかった。この理由として PCB の分離不十分、PCB の再付着による影響の2つが考えられる。

Table 8 Experimental results for high voltage transformer (Processing duration: 1 hour)

Analyzed part			Processing temperature		Standard
			200℃	400℃	
Iron frame	Left side	Attached amount ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	0.59	0.0059	0.1
	Right side		0.58	0.0071	
	Center		0.20	0.0028	
Ceramic insulator		Attached amount ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	2.8	0.17	0.1
Iron case		Attached amount ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	18	0.049	0.1
Paper	1 st of the 6 primary coils from a top	Content (mg/kg)	130	0.21	None (Targeted value is 0.5)
	3 rd of the 6 primary coils from a top		400	0.082	
	Secondary coil		40	0.080	

PCB の分離不十分については、処理温度 200℃ と 400℃ の碍子とケースの残留濃度の傾向が逆転した。つまり、処理温度 200℃ は碍子の残留濃度がケースの約 1/6 であるのに対し、処理温度 400℃ は約 3.5 倍となった。PCB の分離不十分によるものであれば、この比較より処理温度 400℃ のケースの残留濃度は碍子よりも大きくなるはずであるが、実際は小さくなっている。したがって、PCB の分離不十分ではないと考えられる。

PCB の再付着による影響については、3.1 で述べたとおり冷却時にコールドスポットから PCB が再付着したと考えられる。Fig. 5 に真空加熱炉の構造図を示す。

試料は炉壁外周のヒータから加熱されており、碍子は最も加熱されやすい炉壁底部に投入されるため、PCB の分離が不十分になることは考えにくい。しかし、炉壁底部は冷却時の冷氣取込口があるため冷却されやすい場所でもあることから、他の部材に比べて再付着量が多くなったものと考えられる。ケース内にある鉄棒の残留濃度が $0.0028 \sim 0.0071 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ であるのに対し、碍子が $0.17 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、ケースが $0.049 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ で鉄棒の約 7 ～ 60 倍となったのもこのためであると考えられる。したがって、コールドスポットを PCB の沸点以上にヒータで加熱してなくすことにより、碍子も卒業判定基準値を満足すると考えられる。

そこで、コールドスポットが PCB 分離に及ぼす影響を検証するため、コールドスポットをヒータで 200℃ に加熱した場合と加熱しなかった場合の碍子の比較実験を行った。試料は加熱した実験に処理温度 200℃ で処理した碍子を再度使用し、加熱しなかった実験に処理温度 400℃ で処理した碍子を再度使用した。どちらの碍子も表面全体の PCB 拭き取り試験を実施した後であることから、PCB はほとんど付着していなかったと推定され

る。処理温度 400℃、処理圧力 100 Pa、処理時間 1 時間で処理を行った結果、ヒータで加熱した場合の碍子の残留濃度は $0.059 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ で卒業判定基準値を満足したのに対し、ヒータで加熱しなかった場合の碍子の残留濃度は $0.15 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ で卒業判定基準値を満足しなかった。したがって、コールドスポットを PCB の沸点以上にヒータで加熱してなくすことが PCB の再付着を防止するのに有効であると考えられる。

以上の結果から、高濃度 PCB 汚染物である高圧トランスは、処理温度 400℃、処理圧力 100 Pa、処理時間 1 時間で十分に処理可能である。

3.3 コンデンサ

処理時間を 1 時間に固定し、処理温度を 200℃、300℃、400℃ としたときの PCB 残留結果を各部材毎に Table 9 に示す。

処理温度 200℃ と 300℃ では、アルミ箔のみが残留濃度 $0.0017 \sim 0.0027 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ で卒業判定基準値を満足し、碍子が 4.1 および $0.24 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、ケースが 41 および $2.8 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、絶縁紙が $1.1 \sim 14 \text{ mg/kg}$ となり、卒業判定基準値、処理目標値を満足しなかった。一方、処理温度 400℃ では、アルミ箔の残留濃度が $0.0015 \sim 0.0025 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、碍子が $0.020 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、ケースが $0.089 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、絶縁紙が $0.0058 \sim 0.023 \text{ mg/kg}$ となり、いずれも卒業判定基準値、処理目標値を満足した。

アルミ箔の残留濃度は、処理温度、分析部位にかかわらず $0.01 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 以下で同レベルとなった。わずかながら処理温度が高いほど残留濃度が低くなる傾向がみられるが、 $0.001 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ オーダーでの差であることから、有意差はないと考えられる。いずれの結果も、

Fig. 5 Schematic drawing of vacuum treatment chamber

Table 9 Experimental results for capacitor (Processing duration: 1 hour)

Analyzed part			Processing temperature			Standard
			200℃	300℃	400℃	
Aluminum foil	3 rd of the 16 elements from a top	Attached amount ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	0.0022	0.0019	0.0018	0.1
	8 th of the 16 elements from a top		0.0027	0.0025	0.0025	
	13 th of the 16 elements from a top		0.0024	0.0017	0.0015	
Ceramic insulator		Attached amount ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	4.1	0.24	0.020	0.1
Iron case		Attached amount ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	41	2.8	0.089	0.1
Paper	3 rd of the 16 elements from a top	Content (mg/kg)	5.5	1.1	0.0086	None (Targeted value is 0.5)
	8 th of the 16 elements from a top		14	5.9	0.0058	
	13 th of the 16 elements from a top		5.7	1.6	0.023	

アルミ箔の残留濃度は碍子やケースより低い値となった。これはコンデンサを丸ごと処理したことにより、再付着の影響を受けなかったためであると考えられる。Fig. 4 で示したように、コンデンサの構造から素子はケース内に密閉されており、碍子接続部分や PCB 注入用の穴が半田で塞がれている。PCB 分離過程において半田は熱で熔解し、ガスの出入りはこれらの限られた穴のみで行われる。したがって、アルミ箔は再付着の影響を受けにくいと考えられる。

碍子とケース、絶縁紙の残留濃度は、処理温度が高いほど低い値となったことから、処理温度が高いほうが PCB 分離に優位であることを示している。処理温度 200℃ と 300℃ の残留濃度はいずれも高く、卒業判定基準値、処理目標値を満足しなかった。これは 3. 2 と同様に絶縁紙が含浸性部材であるためと、コンデンサが高濃度 PCB 汚染物であるためと考えられる。素子は絶縁紙を何重にも巻き付けたものであることから、高圧トランスと同様に PCB 等の油は残留しやすいと考えられる。

絶縁紙の位置と残留濃度を比較すると、処理温度 200℃ と 300℃ の残留濃度は 8 枚目が最も高い値となり、処理温度 400℃ は 8 枚目が最も低い値となって傾向が逆転した。これは処理温度 200℃ と 300℃ は除去不十分であったため、処理温度 400℃ は除去は充分されたが冷却中に PCB が再付着したためであると考えられる。コンデンサの構造から最も PCB が分離されにくく、また再付着されにくいのは、中心にある 8 枚目であると考えられる。コンデンサは外側から加熱され、徐々に中心に向かって熱が伝わることから、最も熱の伝わりが遅いのは中心の 8 枚目となる。また、中心部ほど PCB が除去されるために通過しなくてはならない素子の厚みは厚くなる。したがって、PCB は外側から除去され、中心部が最も PCB が除去されにくい場所であると考えられる。処理温度 200℃ と 300℃ の結果はこれを表していると考えられる。一方、熱の伝わりが遅いということは冷却され

にくいということであり、中心部ほど PCB が通過しなくてはならない素子の厚みは厚くなることから、中心部が最も PCB が再付着されにくい場所であると考えられる。処理温度 400℃ の結果はこれを表していると考えられる。

以上の結果から、高濃度 PCB 汚染物であるコンデンサの最適処理条件は、処理温度 400℃、処理圧力 100 Pa、処理時間 1 時間である。

4. 結 言

本研究では、真空加熱分離法による PCB 使用電気機器からの PCB 分離処理における最適処理条件の抽出を目的とし、処理温度および処理時間を変化させて実際の PCB 廃棄物であるワニス含浸柱上トランス、高圧トランスおよびコンデンサを試料として実験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- ① ワニス含浸柱上トランスの処理において、ワニスそのままの状態で残留する処理温度 200℃ では、ワニスが絶縁紙からの PCB 分離を阻害し、処理温度 300℃ 以上では、ワニスは炭化されて被覆剤としての機能は失われており、PCB 分離を阻害しない。
- ② ワニス含浸柱上トランスは、処理温度 200℃、処理圧力 100 Pa の処理条件下ではワニスの量による分離阻害については明確に示すことができなかった。1～3 時間の処理時間においては、絶縁紙が処理目標値を満足しない可能性がある。
- ③ ワニス含浸柱上トランスの最適処理条件は、処理温度 300℃、処理圧力 100 Pa、処理時間 1 時間である。
- ④ 高圧トランスは、処理温度 400℃、処理圧力 100 Pa、処理時間 1 時間で十分に処理可能である。
- ⑤ コンデンサの最適処理条件は、処理温度 400℃、

処理圧力 100 Pa, 処理時間 1 時間である。

- ⑥ 炉内にコールドスポットが存在すると PCB の再付着が起こり、炭化物だけでなく金属や碍子にも再付着することから、コールドスポットを PCB の沸点以上にヒータで加熱してなくす必要がある。

今後は、PCB 汚染物の処理が本格的に進むと考えられる。その処理に伴って新たに発生する PCB で汚染されたウェスや活性炭等の二次汚染物の処理について検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 神戸弘巳, 渋谷正豊: 溶剤洗浄方式による柱上変圧器構成材からの PCB 除去に関する実証的研究, 電気学会論文誌 B, 第 118 巻, 第 10 号, pp. 1201-1207 (1998)
- 2) 川井隆夫, 中西 勉, 小西嘉雄: 溶媒抽出分解法による PCB 汚染容器除洗技術 (SED 法) の開発, 神鋼パンテック技報, 第 42 巻, 第 2 号, pp. 1-5 (1999)
- 3) 渋谷正豊, 神戸弘巳, 関 照雄: 真空加熱分離方式による柱上変圧器構成材からの PCB 除去に関する実証的研究, 電気学会論文誌 B, 第 116 巻, 第 11 号, pp. 1429-1436 (1996)
- 4) 大林宏至: 真空加熱分離 (VTR) 法による PCB 汚染物の処理, 地球環境, 第 31 巻, 第 3 号, pp. 86-87 (2000)
- 5) 大林宏至, 浦野進司: 真空加熱分離 (VTR) 法による PCB 使用電気機器の一貫処理と自家処理に向けて, 地球環境, 第 34 巻, 第 3 号, pp. 92-93 (2003)
- 6) H. Ohbayashi, M. Hosomi, H. Kanbe, A. Melber and J. Bruckamp: Removal of Polychlorinated Biphenyls from Capacitors and Pressure-sensitive Paper by Vacuum Thermal Recycling, Waste Management, Vol. 22, pp. 91-98 (2002)
- 7) 西川兼康, 北山直方: 図解伝熱工学の学び方, オーム社, p. 191 (2002)
- 8) 財団法人産業廃棄物処理事業振興財団: 廃棄物処理法新処理基準に基づく PCB 処理技術ガイドブック, ぎょうせい, p. 193-210 (1999)
- 9) JIS K 0311: 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (1999)
- 10) M. Ohno and K. Hirata: Complete Destruction of PCB by Using A Catalytic Hydrogenation-Dechlorination Reaction and t-BuOK Method in A Bench Scale Plant, Organohalogen Compounds, Vol. 31, pp. 405-409 (1997)
- 11) 大野正之, 八木富士夫, 池田 勝: Pd/C 触媒法による実証実験装置での PCB 連続処理, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 1150-1152 (2003)
- 12) 大林宏至, 古澤茂美, 齋藤 哲, 細見正明: 真空加熱分離法における PCB 含浸絶縁紙からの PCB 分離に及ぼす炭化の影響, 環境化学, 第 11 巻, 第 4 号, pp. 805-813 (2001)
- 13) Monsanto 社 カ タ ロ グ: THE AROCLOR POLYCHLORINATED POLYPHENYLS, p. 17
- 14) 細見正明: PCB の処理技術——化学処理を中心として, 廃棄物学会誌, 第 11 巻, 第 3 号, pp. 197-209 (2000)
- 15) 小宮宗治: わかりやすい真空技術, オーム社 (2002)

The Influence of Processing Conditions on the Separation of PCBs from PCB-contaminated Electrical Equipment using the Vacuum Thermal Recycling Process

Satoshi Saitoh***, Hiroshi Ohbayashi*, Satoshi Nakai** and Masaaki Hosomi**

* Department of Engineering, Z. E. R. O.-JAPAN CO., LTD.

** Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

† Correspondence should be addressed to Satoshi Saitoh :

Department of Engineering, Z. E. R. O.-JAPAN CO., LTD.

(1 - 26 - 2 Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, 163 - 0558 Japan)

Abstract

Experiments to separate PCBs from PCB-contaminated electrical equipment using the vacuum thermal recycling process were conducted using a pilot scale test plant in order to investigate the effects of processing temperatures and duration on PCB removal. As test samples, varnish pole transformers and high voltage transformers and capacitors were used as representatives of actual low level and high level PCB-contaminated equipment, respectively. Under a constant pressure of 100 Pa, PCB separation experiments were performed at temperatures ranging between 200 and 400 °C and durations from 1 to 3 hours. The results showed that the optimal processing temperature and duration were 300 °C and 1 hour for the varnish pole transformers, whereas the high voltage transformers and capacitors required 1 hour at 400 °C for optimal processing.

Key words : vacuum thermal recycling, PCB, separation, transformer, capacitor