

千葉事業所におけるポリ塩化ビフェニル（PCBs）の自家処理

Detoxification of Polychlorinated biphenyl (PCBs) at the Chiba Works

桜井 俊輔*

Toshisuke Sakurai

飯野 重雄*²

Shigeo Iino

千住 年男*³

Toshio Senjuh

中込 昇*³

Noboru Nakagomi

概要 国内のポリ塩化ビフェニル（PCB）処理は、1997年に化学的処理法が認められ、処理の本格化に向けて動き始めているが、国内には高濃度PCBを商業規模で処理を行う施設がまだない。今回、当社の関連会社である原子燃料工業株式会社のPCB処理技術による施設を千葉事業所内に設置し、千葉事業所で保管しているコンデンサ中のPCBの自家処理を行った。

保管コンデンサ91台から抜き取った1,561 kgの処理を行ったが、排ガス中のPCB及びダイオキシン類の濃度は基準に比べ十分に低く、発生した副生成物も十分に低い値であることが確認された。また、最高で1バッチ100% PCBを40 L処理する作業を1日4バッチ行うことができ、商業規模として十分な能力があることが実証された。6ヶ月の間に設置工事から処理及び施設撤去まで無事故無災害の内に終了した。

1. はじめに

近年、ポリ塩化ビフェニル（以下PCB）は、学校等に設置されたままの蛍光灯安定器が破裂等の事故を起こし、改めて問題となっている。このPCBとは、ビフェニルの水素が塩素と置き換わったものである。この塩素の個数と付いている位置で理論的に209種類の異性体が存在する。PCBは化学的、熱的に安定であり分解しにくく高沸点で燃えにくい等の特性を持っているので、絶縁性も良いためトランス・コンデンサの絶縁油等として広く使用された。

しかし、カネミ油症事件を契機として、油に溶けやすい性質から体内に入った場合、体内に蓄積し易いこともあり、長期に亘る毒性を持つとして、1972年以降PCB入りの機器は、原則

使用中止になるとともに各企業による保管の義務が生じ、企業の負担となっている。その後、鐘淵化学工業㈱による自社保管分の焼却処分が行われたが、その後は住民問題で焼却設備の建設及び焼却は行うことができなかった。1998年に廃棄物の処理及び清掃に関する法律（以下、廃棄物処理法）が改正され、原子燃料工業㈱のOSD法を含むPCBの化学処理が認められ、国内においても処理が始まったところである。これは、1992年の厚生省調査の結果、高圧トランス・コンデンサのうち約7%が、紛失・不明¹⁾で、この紛失・不明品の一部から図1に示すようにPCBが漏洩した場合、河川や海に流れ込み生物濃縮を起こすため、早期処理が必要であるとの認識によるものである。

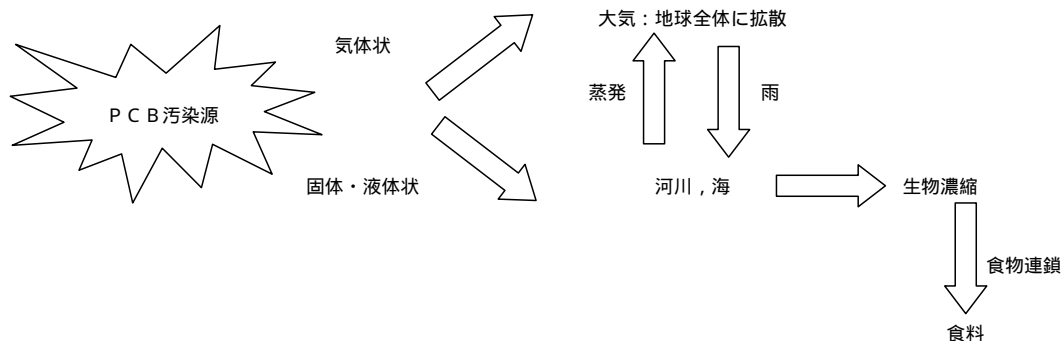


図1 漏洩PCBの環境中の移動
Behavior of leaked PCBs in environment

* 設備部

*² 設備部 計画第一部

*³ 原子燃料工業株式会社

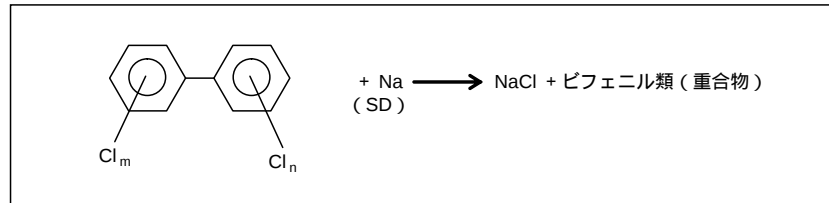


図2 OSD法の反応原理
Reaction principle of OSD method

表1 PCB廃棄物の処理基準
Disposal standards for PCBs waste

PCB廃棄物	処理基準
廃油	0.5 mg/L以下
廃酸または 廃アルカリ	0.03 mg/L以下
廃プラスチック類 または金属屑	洗浄液0.5 mg/kg以下 または表面付着量0.1 μg/100 cm ² 以下 または部材付着量0.01 mg/kg以下
汚泥等その他	溶出試験で0.003 mg/L以下

だが、PCBはPCBそのものの問題だけでなくダイオキシン類を含んでいることもあり、取り扱い及び処理の不備に対しては社会的に大きな問題となるため、国及び関係機関はかなり慎重に進めようとしている。今回、原子燃料工業㈱が設計製作した国内初の高濃度PCBの国産商業規模装置を用いて高濃度PCBの自家処理を行った。処理対象のPCBは、関係機関による厳格な審査ののち許認可を受け、千葉事業所に保管しているコンデンサから抜き取ったものである。

2. 処理技術（OSD法）

今回用いた処理技術の金属ナトリウム分散油脱塩素化法（OSD法）は、図2に示すように、油中に微小の金属Naを分散させたNa分散油（SD: Sodium Dispersion）をPCBと混合させることで、PCBの塩素をNaで引き抜きNaClを生成させ、PCB濃度を基準値以下にするものである。反応後に残る余剰Naは、水を加えてNaOHに変える。処理済み液は、油（回収油）と、NaOH、NaCl及びビフェニルやビフェニルの重合体等からなる副生成物に分ける。本技術は、カナダで10数年の実績を持つ技術を原子燃料工業㈱が改良と実証試験を行い、世界で最も厳しい日本の処理基準（表1参照）を満たすことを確認した上で、厚生省、環境庁、通産省（全て当時）の各委員会にて評価を受け1998年に他の6社の技術と共に安全性が確認されたものである。

3. 処理対象

千葉事業所では、長期に亘り、コンデンサを保管容器に入れ厳重に保管していた。保管されていたものは、主に自社ブランドのコンデンサ（100 kVA）である。原子燃料工業㈱は、溶剤洗浄法（S-DEC法）により金属、廃プラスチック類はもちろん紙等の含浸性物質の処理も可能であるが、紙等に関しては検定方法がまだ明確化されていない。そのため、今回は、コンデンサから抜き取った液状PCBの処理を行うこととし、金属容器等は紙等の部材と共に引き続き保管することとした。



写真1 施設設置状況
Layout of treatment units

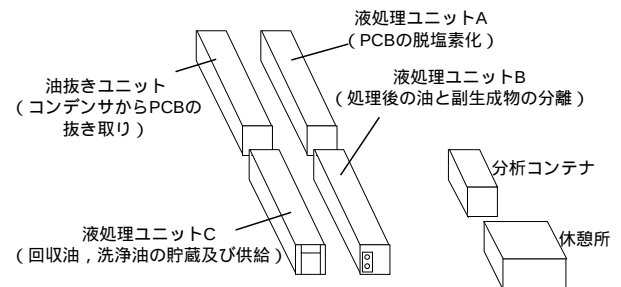


図3 施設内容
Description of treatment units

4. 処理施設と処理フロー

処理施設は、PCB含有物の運搬によるリスクをさけるため、装置を保管場所付近に設置することを特徴とするコンテナタイプの可搬式とした。

主な処理施設は写真1、図3に示すようにコンデンサからPCBを抜き取る油抜きユニット、脱塩素化反応を行う液処理ユニットA、処理済み油を回収油と副生成物に分離する液処理ユニットB、および回収油、洗浄油を貯蔵供給する液処理ユニットCから構成される。これらのユニットは、万が一の油の流出を防ぐためにダクトで覆われた配管によりつながっている。また、各ユニットの出入り口は段差をもうけ、ユニット自身の床を防油堤とすることで、万が一のタンクからの油漏れに備えている。これらのユニットは、消防法で規定する危険物一般取扱所に指定され、各ユニットの上に避雷針と周囲5 mの保有空地を有している。

保有空地外に、PCBの分析を行う分析ユニットを設置し、分析を実施した。

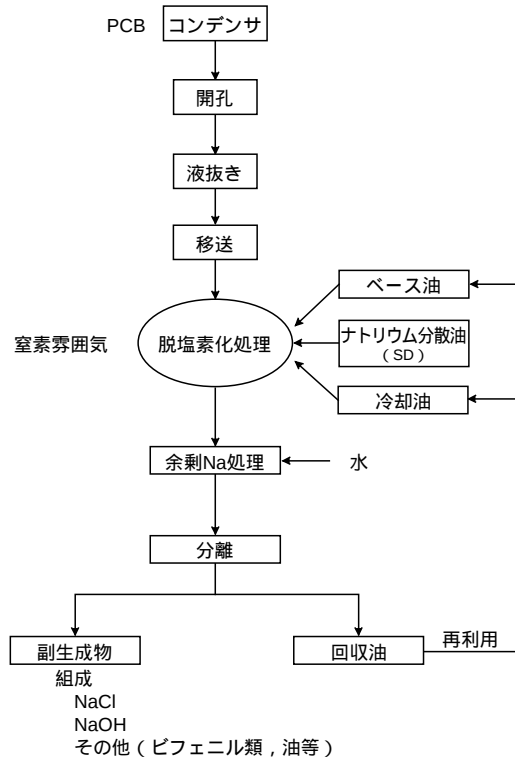


図4 処理フロー
Flow diagram of treatment

低濃度 PCB の処理も可能であるが、今回の対象は高濃度 PCB のみのため、高濃度 PCB の処理に関して説明する。処理全体のフローは、図4に示すように PCB をコンデンサから抜き取り、常圧下で加熱したベース油と称する油に SD を加えた後、100 % PCB を注入する。発熱量が大きいので冷却ジャケットを備え、冷却油の投入により温度をコントロールする。

処理終了後、水を投入し余剰ナトリウムを NaOH に変えた後に、遠心分離により副生成物と回収油に分離する。

5. 分析方法

5.1 油及び副生成物の PCB 分析

油に関しては、脱塩素化処理後、処理完了の確認としての工程管理分析、及び厚生省告示 192 号（平成 4 年、改正平成 10 年）の高分解能ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析（HRGC-HRMS）を使用した公定法による分析で実施した。遠心分離後の副生成物は毎バッチ溶出試験での確認と、環境省告示第 13 号（昭和 48 年）による液調整後、環境庁告示 59 号（昭和 46 年）による公定法分析を行った。工程管理分析は、簡便な方法による精製後、高分解能ガスクロマトグラフ - 低分解能質量分析（HRGC-LRMS）法を用いて実施した。分析時間は、約 45 分である。溶出試験は、副生成物が廃棄物処理法上の汚泥のため水と 6 時間振とうさせ、水への溶出量を HRGC-LRMS 法により実施した。

5.2 排ガス、大気環境の PCB 等の分析

排ガスは PCB 及びダイオキシン類について、大気環境は PCB について実施した。

PCB については HRGC-LRMS 法と、HRGC-HRMS 法で行い、ダイオキシン類は JISK0311（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）で実施した。

排ガスのサンプリングは、油抜きユニット、液処理ユニット A の排気口で行った。排ガスの HRGC-HRMS 法は、最初の 1 日は単独で分析し、それ以降は処理終了までの稼働時間内分をまとめて分析した。大気環境のサンプリングは、処理実施中は北風が多いことと、近接住宅街は南東、南であるため保有空地外の施設南隅で実施した。

5.3 土壌分析

施設設置前と撤去後に施設設置区域内で 4 点縮分法によりサンプリング後、環境省告示第 59 号付表 3（昭和 46.12）により、分析した。

6. 許可の経緯と処理結果

6.1 許可の経緯

表 2 に示すように 2000 年 3 月交渉を開始したが、途中、法律改正による停滞等もあり許可取得まで 1 年以上が必要となった。処理作業は、完成検査後に開始し処理終了後撤去までを 2002 年 3 月に無事終了した。現在は、設置前と同様に駐車場として使用している。

6.2 自家処理結果

今回、処理した PCB は、保管されているコンデンサ 91 台から抜出したもので、全量で 1,561 kg である。処理の結果を表 3 に示す。

また、PCB の種類は KC-300 で、鐘淵化学工業（株）製の三塩化ビフェニルを中心とした製品であった。

KC-300 はコンデンサ用絶縁油の他に熱媒体、高温用潤滑油等に使用され、市場に最少量出回ったものである。

6.2.1 油及び副生成物の PCB 分析結果

バッチ毎に処理後の副生成物の溶出試験を行い、その結果は表 3 に示すように基準値 0.003 mg/L 検液に比べ、全て < 0.001 mg/L 検液と低い値であった。また、公定法の結果は < 0.0005 mg/L 検液であった。回収油は再使用をしたため、払出前に

表2 処理の経緯
Background of PCBs disposal

時期	内容
2000年3月	千葉県環境生活部及び市原市消防局と交渉を開始
2000年9月	公害の防止に関する協定に基づく事前協議書の提出（千葉県環境生活部、市原市環境部）
2000年9月	消防法：危険物一般取扱所設置許可申請書の提出
2001年1月	消防法：危険物一般取扱所設置許可を取得
2001年6月	千葉県専門委員会審査
2001年7月	産業廃棄物処理施設設置許可を取得 許可番号 第13-5-1号
2001年8月	水質汚濁防止法特定施設の設置届出書受理
2001年9月	ダイオキシン類対策特別措置法特定施設の設置届出書受理
2001年9月	処理施設設置工事開始
2001年11月	完成検査（千葉県及び市原市消防局）
2001年11月	高濃度PCB液処理開始
2002年3月	各法での廃止届 廃棄物処理法の許可証返却
2002年3月	施設撤去

HRGC-HRMS法で測定した。基準値0.5 mg/kgに対し、0.062 mg/kgと低い値であった（HRGC-LRMS法の結果は<0.1 mg/kg）。

6.2.2 排ガス及び大気環境測定結果

排ガス測定の結果を表4、5に示す。初回のもの及び連続測定のは、全PCBは基準値に比べ十分低い値で、ダイオキシン類に関しては焼却炉関連のもっとも厳しい基準と比較して

も十分に低い値であった。

大気環境測定の結果（表6）は、基準値0.5 µg/m³に比べ、全て<0.1 µg/m³と低いものであった。

6.2.3 作業環境測定結果

表7に示すように液処理ユニットAと油抜きユニット内で測定を行った。いずれも、管理濃度以下であった。

表3 処理結果
Result of treatment

バッチ	処理日	PCB処理量		処理終了時反応槽中 PCB濃度（mg/kg）		副生成物 溶出試験結果（mg-PCB/L）	
				基準値<0.5		基準値<0.003 ^{*2}	
		（L）	（kg） ^{*1}	HRGC-LRMS法	HRGC-HRMS法	溶出試験	公定法
1	1日目	10	14	<0.1	廃棄時に実施 （0.062 mg/kg） ^{*4}	<0.001	
2	2日目	20	28	<0.1		<0.001	
3	3日目	20	28	<0.1		<0.001	
4	4日目	20	28	<0.1		<0.001	
5	5日目	40	56	<0.1		<0.001	<0.0005
6	6日目	40	56	<0.1		<0.001	
7	7日目	34	47	<0.1		<0.001	
8	8日目	20	28	<0.1		<0.001	
9	9日目	34	47	0.17		<0.001	
10	10日目	34	47	0.16		<0.001	
11	11日目	34	47	未実施 ^{*3}		<0.001	
12		34	47	未実施 ^{*3}		<0.001	
13	12日目	34	47	未実施 ^{*3}		<0.001	
14		34	47	<0.1		<0.001	
15	13日目	34	47	<0.1		<0.001	
16		34	47	<0.1		<0.001	
17	14日目	34	47	<0.1		<0.001	
18		34	47	<0.1		<0.001	
19	15日目	33	46	<0.1		<0.001	
20		33	46	<0.1		<0.001	
21		33	46	<0.1		<0.001	
22		33	46	<0.1		<0.001	
23	16日目	20	28	0.11		<0.001	
24	17日目	40	56	<0.1		<0.001	
25	18日目	40	56	<0.1		<0.001	
26	19日目	40	56	0.13		<0.001	
27	20日目	40	56	<0.1		<0.001	
28	21日目	40	56	<0.1		<0.001	
29	22日目	30	41	<0.1		<0.001	
30	23日目	40	56	<0.1		<0.001	
31	24日目	40	56	<0.1		<0.001	
32	25日目	30	41	<0.1		<0.001	
33	26日目	40	56	<0.1		<0.001	
34	27日目	30	41	<0.1		<0.001	
35	28日目	25	35	<0.1		<0.001	
	合計	1,131	1,561	-		-	

^{*1} PCB重量は容量に1.38の密度を乗じたもの

^{*2} 昭和48年総理府令第5号（廃棄物処理法上の汚泥のため）

^{*3} バッチ10までの実績に基づき副生成物の確認のみ実施

^{*4} 平成4年厚生省告示第192号，改正平成10年に準拠

表4 排ガス中のPCB濃度
Concentration of PCBs in gases

測定場所	測定方法	測定日	測定結果 μg/m ³ N	基準値 μg/m ³ N
液処理ユニットA	HRGC-LRMS法	処理初日	< 0.5	< 100 ^{*1}
	HRGC-HRMS法	処理初日	0.067	
		2日目から処理終了まで	3.2	
油抜きユニット	HRGC-LRMS法	抜き取り作業初日	< 0.6	
	HRGC-HRMS法	抜き取り作業初日	0.47	
		2日目から終了まで	2.3	

*1 昭和47年環大企第141号暫定排出許容限界（液状PCBの焼却施設の平均値）

表5 排ガス中のダイオキシン類濃度
Concentration of dioxins in gases

測定場所	測定方法	測定日	測定結果 ng-TEQ/m ³ N	基準値 ng-TEQ/m ³ N
液処理ユニットA	HRGC-HRMS法	処理初日	0.0050	< 0.1 ^{*1}
		2日目から処理終了まで	0.00092	
油抜きユニット	HRGC-HRMS法	抜き取り作業初日	0.0074	
		2日目から終了まで	0.0012	

*1 ダイオキシン類対策特別措置法、排出基準値（焼却炉）

表6 大気環境中のPCB濃度
Concentration of PCBs in air

測定時期	測定方法	測定結果 μg/m ³	基準値 μg/m ³
抜き取り作業初日	HRGC-LRMS	< 0.1	< 0.5 ^{*1}
第3バッチ		< 0.1	
第8バッチ		< 0.1	
第15, 16バッチ		< 0.1	
未処理日		< 0.1	
第23バッチ		< 0.1	
第26バッチ		< 0.1	
第29バッチ		< 0.1	
第34バッチ		< 0.1	

*1 昭和47年環大企第141号暫定大気環境基準値

6.2.4 土壌分析結果

表8に示すように、施設設置前、施設撤去後共にPCBは不検出（定量下限値0.0005 mg/L）であり問題はなかった。

6.2.5 マテリアルバランス

今回の処理は、PCBを含まない油での試運転、装置の性能確認運転、高濃度PCB処理後の油による配管等の洗浄およびこの洗浄油の処理等を行った。この全体のマテリアルバランスを表9に示す。容量測定し密度を乗じたもの、重量測定したものなどによる誤差等を考慮すると、回収率98.4%は良好と言える。

6.2.6 処理能力

1バッチ当たり100% PCBを40 L処理し、1日4バッチ行うことができ、十分に商業規模で運転できることが実証できた。また、低濃度PCB油の処理が可能であることも配管等の洗浄油処理で確認できた。

表7 作業環境測定結果
Measurement results of working environment

測定場所	測定日	測定結果 μg/m ³	管理濃度 μg/m ³
液処理ユニットA	第13, 14バッチ	< 10	< 100 ^{*1}
油抜きユニット	抜き取り作業 2日目	A測定5カ所max 18 B測定 33	

*1 労働安全衛生法に基づく「作業評価基準」昭和63年労働省告示第79号

表8 土壌測定結果
Results of PCBs measurement in soil

	測定結果	定量下限値
施設設置前	不検出	0.0005 mg/L
施設撤去後	不検出	

表9 マテリアルバランス
Material balance

投入量	kg	払出量	kg
PCB	1,561	副生成物	10,903
SD	3,052	回収油	9,840
水	2,063		
油（冷却油・ベース油など）	14,399		
計	21,075		20,743

7. おわりに

国産初の高濃度PCB用の商業規模の施設で処理を行い、無事故無災害にて終了することができた。今回の処理により、金属ナトリウム分散油脱塩素化法は、今後の大規模施設設置等に十分に対応できることが実証できた。

計画当初と状況が変わり、国が中心となって施設建設が進み出している。今回の結果が、今後の処理の促進につながることを願うものである。

なお、今回の処理の成功は、千葉県環境生活部及び関係各所の方々に御指導いただいた賜物であり、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 環境庁：PCB処理の推進について（中間報告）、（1997）