

無声放電による微量PCB含有絶縁油の無害化技術の開発

乗京逸夫^{*1}

1. はじめに

日本電機工業会（JEMA）から変圧器の新油であるはずの絶縁油から極微量のPCB（数ppm）が検出される事例が報告された。汚染対象は広範囲に及ぶことが懸念され、汚染油の処理が新たな問題となってきた。50ppm程度の低濃度PCB汚染油の処理を念頭に開発された既存の方式を適用することは経済的観点から躊躇される所であり、簡易で廃棄物の発生しない、新たな無害化技術の開発が求められている。

この問題を解決するため、本技術では極微量のPCBを含有する絶縁油を噴霧して無声放電空間を通過させ、放電エネルギーによる脱塩素化によってPCBを分解・無害化することを目指す。処理後の絶縁油は火力発電所の燃料油の一部としてリサイクルする計画である。実プラント相当の大面積無声放電分解モジュールを用いた日量最大0.1キリットルの処理装置で①効果的な処理条件の検証、②微量副生成物の確認、③処理絶縁油の燃料としての評価、④作業環境の測定を実施した。

2. 実証試験

(1) 無声放電とPCBの分解

無声放電とは、第1図に示すように一对の電極の一方または両方の電極表面を固体絶縁物で覆い、電極間に直接放電が起こらないようにして交流電圧を印加した場合にギャップ間で生じる放電現象である。この様な放電は火花放電のような音を伴わないために、無声放電と呼ばれている。電圧の印加によって電界方向に無数の光の筋（以下、ストリーマ）が発生するが、ストリーマの電荷は絶縁物の存在のため電極に流れ込めないで絶縁物表面に蓄積される（以下、壁電荷）。壁電荷が増えて気体中の電界が低下すると放電は停止するが、次の電圧半サイクルでは電極の電界と壁電荷の電界が一致するので再び容易に放電が開始するので、一度放電が起こると放電は持続する。無声放電は、気体分子を解離、または電離する能力が比較的高

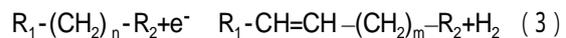
く、電流値が小さいので発熱と消費電力が抑制される特徴を持つ。

第2図に示すように各層誘電体の厚み、及び比誘電率をそれぞれ d_1, d_2 、及び ϵ_1, ϵ_2 とすれば、各層に分布する電界強度、 E_1, E_2 は、次のように与えられる。

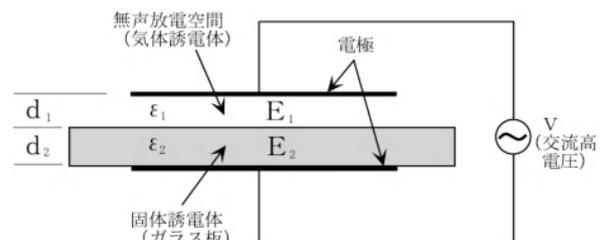
$$E_1 = [\epsilon_2 / (\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1)] V \quad (1)$$

$$E_2 = [\epsilon_1 / (\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1)] V \quad (2)$$

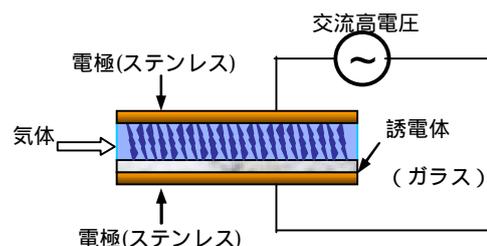
今、各層誘電体の絶縁破壊電界強度を E_{1B}, E_{2B} とすれば、 $\epsilon_1 E_{1B} < \epsilon_2 E_{2B}$ が満足されており、第1層（気体誘電体）空間が先に破壊（無声放電）を起こす。本研究はこの無声放電をPCB分解に利用したものである。無声放電空間では下記に示す反応のように放電で発生した電子で絶縁油ミストが衝撃を受けて分解し、この時PCBも分解するものと推定される。



PCB分解に効果的な放電条件を実験的に見極めると共に、本方式の環境への安全性、処理済油の燃料としての規格を確認した。



第1図 無声放電の発生条件

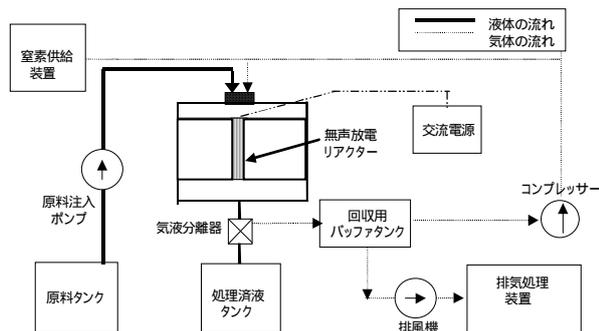


第2図 無声放電の原理

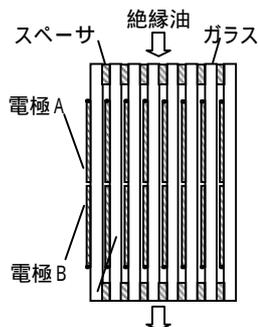
*1 技術開発・環境保全センター 環境ソリューションチーム

(2) 試験装置の構成と動作

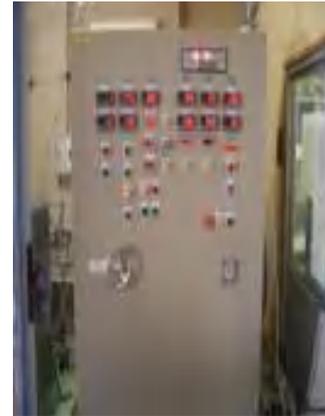
製作した実証試験装置の構成を第3図に示す。分解原料となる絶縁油は窒素供給装置から供給される窒素ガスと混合されミスト状になって無声放電リアクターに噴霧される。無声放電リアクターは第4図に示すように幅450mm×225mmのステンレス電極板AとBをガラス板に接着したものをユニットとし、スペーサを介して8枚積層した構造をしている。交流電源から供給される高電圧によって放電空間が形成されており、放電空間を通過して分解された絶縁油は再び液体状に凝集して放電容器の下部から窒素ガスとともに抜き出される。抜き出された電気絶縁油と窒素ガスは気液分離器で分離して回収し、共に循環させながら分解を繰り返す。排ガスは活性炭を充填した排気処理装置を通してから屋外に放出する。主要な構成機器の仕様を第1表に、写真をそれぞれ第5～8図に示す。



第3図 実証試験装置の構成



第4図 リアクターの構造



第5図 実証試験装置



第6図 制御盤



第7図 排気処理装置



第8図 無声放電リアクター

第 1 表 主要機器の仕様

主要機器名	諸元, 他	性能
チャンバ	900mm × 500mm × 1210mm	+ 0.1 ~ -0.1kPa
ノズル	エア-アトマイジングノズル	ガス: 最大60ℓ/分 絶縁油: 最大70ミリットル/分
リアクター	550mm × 480mm × 38mm	450mm × 225mmの電極 2枚で構成
交流電源	700mm × 865mm × 1800mm	最大50kV-300mA

(3) 試験装置の性能

a . 大面積無声放電の実証

本試験装置は電極面積 450mm × 450mm であり, 本試験に先立つ基礎試験で使用した電極は長さ 150mm × 幅 75mm のため, 大容量処理の実現に不可欠な大面積無声放電空間の形成を試みた。

b . PCBの効果的な分解条件

初期投入絶縁油中の PCB 濃度が無声放電空間の流通 1 回当たりどの程度低下するのかパラメータ依存性を調べた。パラメータは放電条件(印加電圧), 絶縁油噴霧条件(供給絶縁油流量, 供給ガス流量)である。また PCB の塩素数毎に分解特性を測定した。

c . 処理系統の機能実証

本処理方式では環境負荷軽減と経済的な観点から, 絶縁油を噴霧する際に使用するガスを循環再利用する。さらに PCB を分解する際の安全性確保の観点から装置内を常時負圧に保持する設計とした。コンプレッサーと電磁弁を使用してこれらの機能を有する処理系統を設計し, 機能実証を行った。

(4) 分解生成物の測定

分解生成物を調べるため, プロセスガスと処理済油中のダイオキシン, ヒドロキシ PCB, 有機塩素化合物などの定性・定量分析を実施した。

(5) 燃料油の評価

処理済油の燃料性状を測定し, 重油規格 1 種と比較して燃料油としての特性評価を行った。

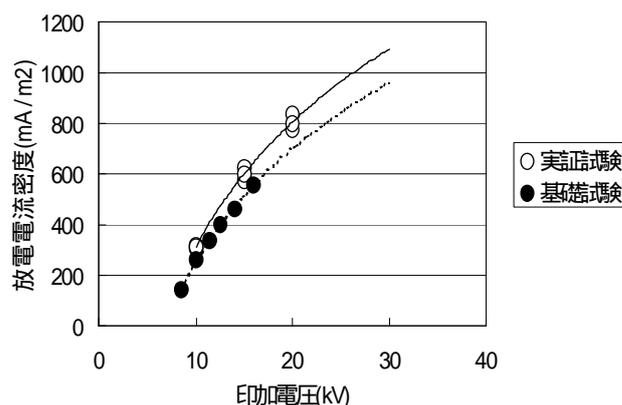
(6) 作業環境の測定

分解運転中の実験室内の PCB, ダイオキシン濃度を測定した。

3 . 結果

(1) 大面積無声放電の実証

印加電圧が 10kV 及び 20kV の時に放電電流はそれぞれ 70mA, 160mA となっている。印加電圧に対する電極の単位面積当たりの放電電流値を第 9 図に示す。長さ 150mm × 幅 75mm の電極を 8 枚積層した無声放電リアクターを使用した基礎試験と同様の放電特性が得られていることがわかる。すなわち電極面積をほぼ 20 倍にしたことに比例して放電電流が増加しており, 均一な放電の発生を確認できた。また放電空間には異常放電発生時に認められるスパークなどの局所的な発光はなかった。ただし, 試験中にステンレス電極が一部剥離する等の不具合があることがわかっており, 放電リアクターの耐久性については製造方法の改善が必要であることがわかった。

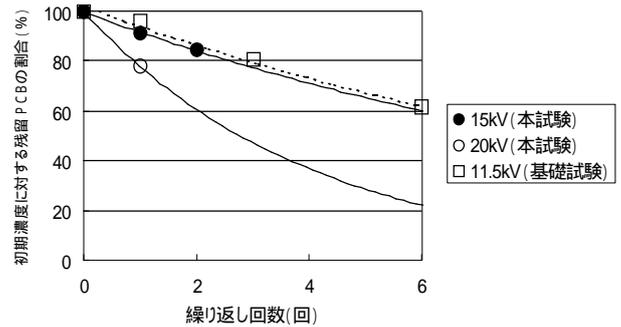


第 9 図 無声放電特性

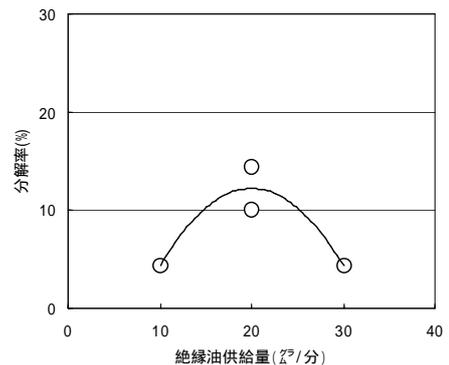
(2) PCBの効果的な分解条件

初期濃度 9ppm の極微量 PCB 汚染油を毎分 10g で供給した際の初期濃度に対する分解率を第 10 図に示す。印加電圧 10kV の時は 12.2% であるのに対して 20kV 印加時には 22.2% の分解率となっており, 印加電圧の増大が分解率の向上に有効であることが確認できた。この時の塩素数毎の構成比率を比較したグラフが第 11 図である。処理済油では塩素数 5 以上の成分の割合が低くなっているのに対し, 塩素数 4 以下の成分は逆に高くなっており, PCB の分解が進んでいることが確認できた。この分解結果から処理済油を繰り返し無声放電分解した場合の分解率を見積もったグラフが第 12 図である。印加電圧 15kV の場合, 分解率を

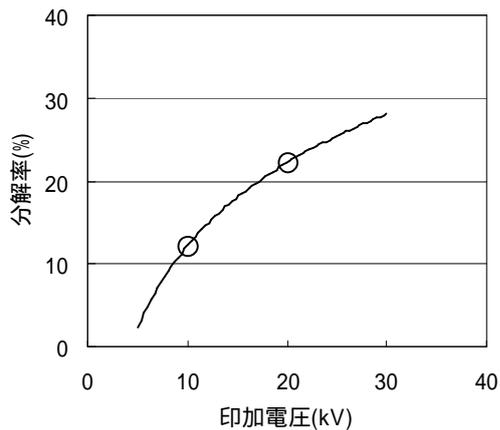
75%にするには6回,95%にするには12回の繰り返し分解が必要となることがわかる。次に印加電圧10kV,ガス供給量20ℓ/分に固定し絶縁油供給量を変化させた場合の分解率は第13図に示す様に,ガス供給量に対して絶縁油の供給量には最適値が存在する可能性がある。更に印加電圧10kV,絶縁油流量10g/分に固定してガス流量を変化させたところ,第14図に示す様に,あるガス流量以下では分解率が低下することがわかった。ガス流量と絶縁油流量の組み合わせは噴霧粒子の大きさに関係しており,粒径がある値より大きくなると分解に悪影響を及ぼしてくるものと考えられる。また,分解時に電極Aのみを使用した場合と電極Aと電極Bの両方を使用した場合の分解率を第15図に示す。電極Aと電極Bの両方に電圧を印加した方が分解率は高くなっている。絶縁油の噴霧方向の長さが長いほうが,分解は促進される。



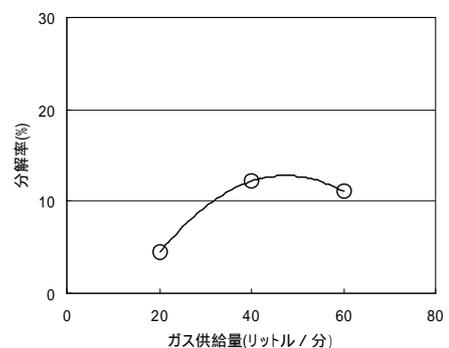
第12図 繰り返し回数と分解率



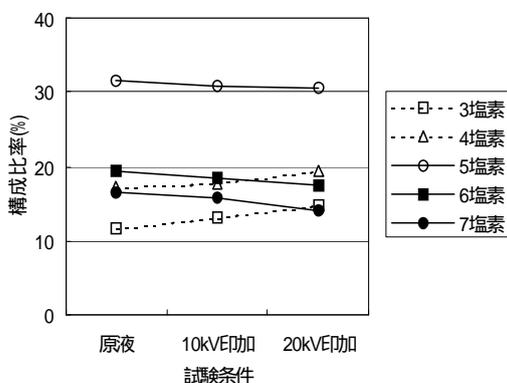
第13図 絶縁油供給量と分解率



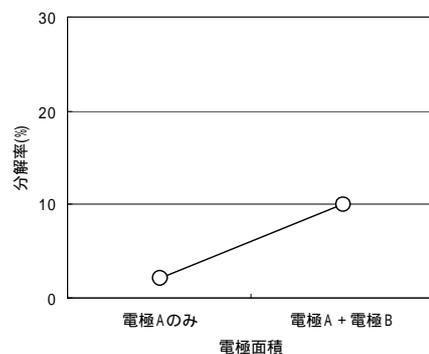
第10図 印加電圧と分解率



第14図 ガス供給量と分解率



第11図 塩素数毎の構成



第15図 電極面積と分解率

(3) 処理システムの機能実証と安定性

ガス流量を 50 L / 分, 絶縁油流量を 10g / 分に設定し, 装置を 3 時間連続して運転して ガス圧力・流量, 絶縁油圧力・流量, チャンバー内ガス圧, 残留酸素濃度の変動を測定した。第 16 図に示す通り, 設定値に対して ±10% 以下の変動幅でほぼ一定に保ったまま運転することができた。また, 気液分離器の性能を評価するため, 循環ガス中の絶縁油濃度を測定したところ, 噴霧した絶縁油のうち 99.99% 以上, 分離回収できることを確認した。

(4) 微量副生成物

分解前後のヒドロキシ PCB, ダイオキシンの測定結果を第 2 表に示す。ヒドロキシ PCB は塩素数の多い PCB が少ないため減少している。ダイオキシン類濃度の上昇はコプラナ PCB (#126) の生成によるものであるが, PCB の脱塩素化過程で, 更に反応が進めばダイオキシン類は減少してくるものと考えられる。

第 3 表に排ガス (プロセスガス) 中のダイオキシンの測定結果を示す。排ガス排出基準値 0.1ng-TEQ / m³ と比較して十分に低いレベルであった。

第 2 表 処理前後の絶縁油中の副生成物

測定項目	単位	測定下限	処理済油	処理前油
ヒドロキシPCB	μg / g	0.01	0.01未満	0.02
ダイオキシン	ng-TEQ / g	-	1.4	0.19

第 3 表 排ガス性状

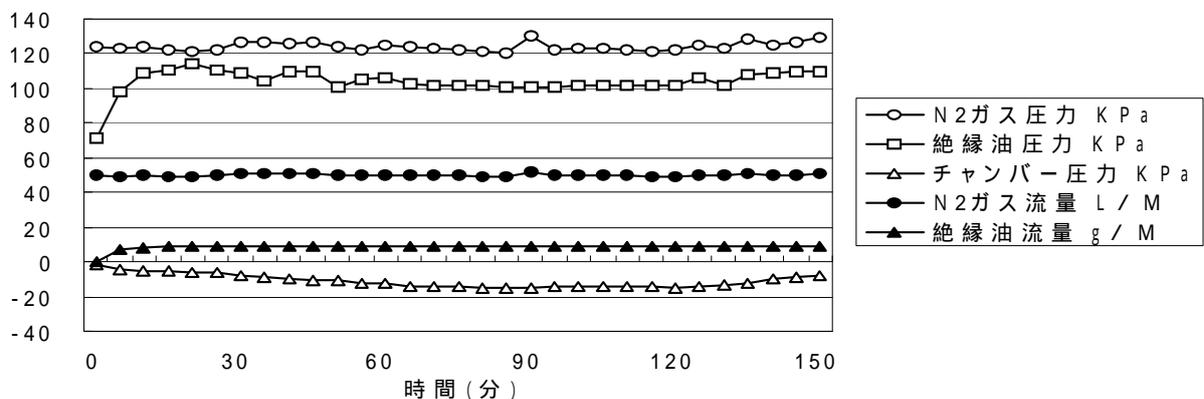
測定項目	単位	測定値
ダイオキシン	ng-TEQ / m ³	0.0051

(5) 燃料油の評価

第 4 表に示す項目について評価した。処理前後の燃料性状に顕著な変化はなく, 処理済油がほぼ A 重油相当であることを確認した。

第 4 表 処理前後の絶縁油性状

測定項目	単位	重油規格 1 種 (A 重油)	処理済油	処理前油
引火点		60 以上	145	140
動粘度 (50)	mm ² /s	20 以下	7.870	5.993
残留炭素	質量%	4 以下	0.04	0.02
水分	質量%	0.3 以下	0.02	0.01以下
灰分	質量%	0.05 以下	0.001	0.001
硫黄分	質量%	0.5 以下	0.08	0.09
発熱量	kJ / kg	-	44910	45570
流動点		5 以下	-7.5以下	-7.5以下
反応性	-	中性	中性	中性



第 16 図 主要運転パラメータの時間変化

(6) 作業環境

第5表に示すように分解運転中の測定結果を装置設置直後の測定結果と比較したところ、PCB、ダイオキシンともに作業環境基準値より十分低いレベルであることがわかった。

第5表 作業環境

測定項目	単位	作業環境 基準	装置設 置直後	試験中
PCB	mg / m ³	0.1	0.01	0.01
ダイオキシン	pg-TEQ / m ³	2.5	0.05	0.04

4. まとめ

実証試験装置として、大面積無声放電、窒素循環およびリアクターの負圧制御等の装置としての基本性能は満足していることを確認した。

印加電圧が分解率に寄与しているおり、高い電圧で効率よく分解することが判明した。

粒子が小さいほど分解率を高めることができ、絶縁油とガスの供給量を適当に組み合わせることによって分解率を高めることができる。

A重油相当の規格を満たしていることを確認した。

作業環境中には有意な量のPCB及びダイオキシンは検出されなかった。

なお、本研究は平成16年度環境省次世代廃棄物処理技術基盤整備事業として行なった。また、本研究を行うにあたり協力をいただいた株式会社東芝 電力・社会システム社 PCB処理事業推進室 亀村昌久室長、小原敦参事および浅野史朗主務に感謝申し上げます。