

1. 技術開発担当・照会先

北陸電力株式会社 技術開発研究所 主席研究員 乗京逸夫 （所長 綿貫 撰）

〒930-0848 富山市久方町2-54

Tel. 076-441-4476 Fax. 076-433-7893

〔共同技術開発先〕

株式会社 東芝 東京都港区芝浦1-1-1

2. 技術開発の目的と開発内容

2-1. 技術開発の目的

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ところであり、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。

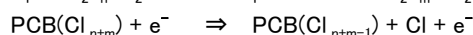
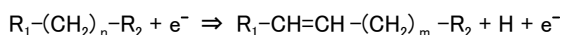
この問題を解決するため、本技術では極微量のPCBを含有する絶縁油を噴霧して無声放電空間を通過させ、放電エネルギーによる脱塩素化によってPCBを分解・無害化することを目指す。処理後の絶縁油は火力発電所の燃料油の一部としてリサイクルする計画である。実プラント相当の大面积無声放電分解モジュールを用いた日量最大0.1キリットルの処理装置で、①効果的な処理条件の検証、②微量副生成物の確認、③処理絶縁油の燃料としての評価、④作業環境の測定を実施した。

2-2. 技術開発の内容

（1）無声放電とPCBの分解

無声放電では図1に示すように、一對の電極のうち一方または両方の電極表面を固体絶縁物で覆い、電極間で直接放電が起こらないようにして交流電圧を印加する。電圧の印加によって電界方向に放電が開始され、放電が停止しても次の電圧の半サイクルで絶縁物表面に電荷が蓄積されて放電が繰り返され、広い面積で均一な放電が継続できるという特徴を有している。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ような反応が起こっているものと推定される。

放電で発生した電子で、絶縁油ミストが衝撃を受け分解する。この時PCBも、放電で発生した電子で次式に示すように分解する。



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する。

（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図2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図3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表1に、写真をそれぞれ図4～7に示す。本装置を用いて17バッチ、総計61回の流通試験を実施した。

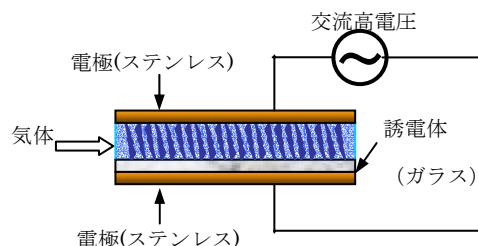


図1 無声放電の原理

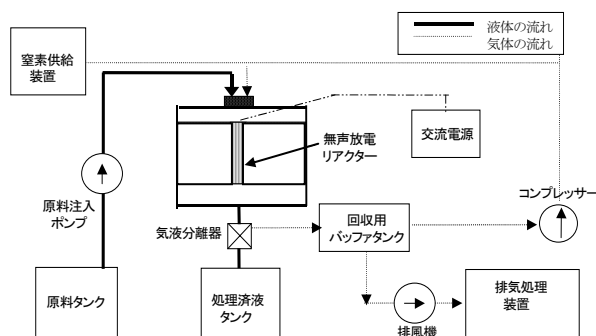


図2 実証試験装置の構成

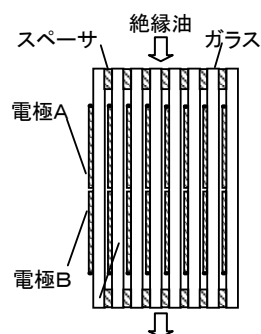


図3 リアクターの構造



図4 実証試験装置



図5 制御盤



図6 排気処理装置

表1 主要機器の仕様

主要機器名	諸元、他	性能
チャンバー	900mm×500mm×1210mm	+0.1~-0.1kPa
ノズル	エアートマイジングノズル	ガス:最大60ℓ/分 絶縁油:最大70ℓ/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



図7 無声放電リアクター

(3) 試験装置の性能

① 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。

② 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。

③ 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. 成果

3-1 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図8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。

3-2 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図9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

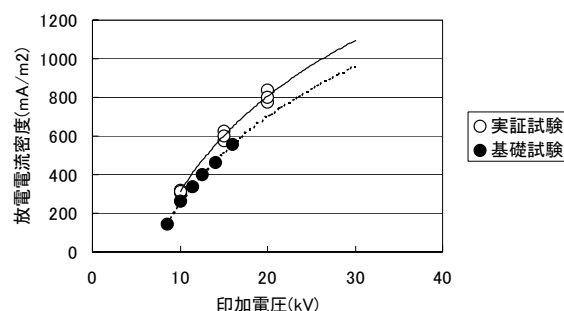


図8 無声放電特性

構成比率を比較したグラフが図 1 0 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、P C B 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図 1 1 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 1 2 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 20 リットル／分に固定し絶縁油供給量を変化させた場合の分解率は図 1 2 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、図 1 3 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と関係しており、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図 1 4 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が高くなっている。絶縁油の噴霧方向の長さが長い方と分解が促進される。

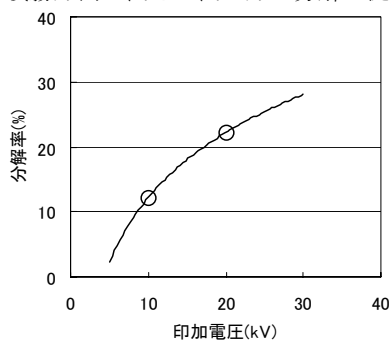


図 9 印加電圧と分解率

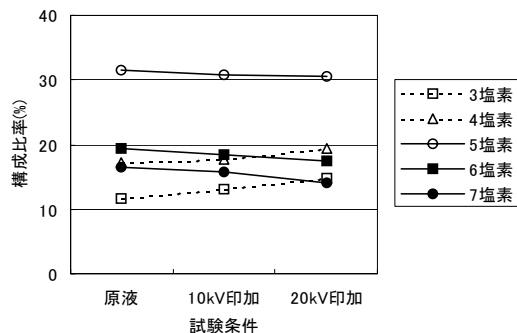


図 1 0 塩素数毎の構成

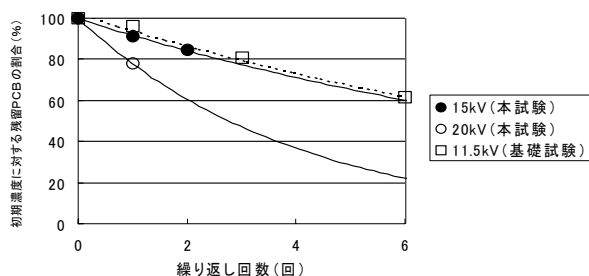


図 1 1 繰り返し回数と分解率

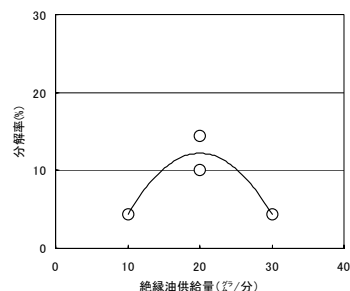


図 1 2 絶縁油供給量と分解率

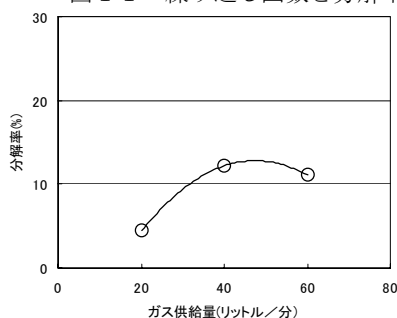


図 1 3 ガス供給量と分解率

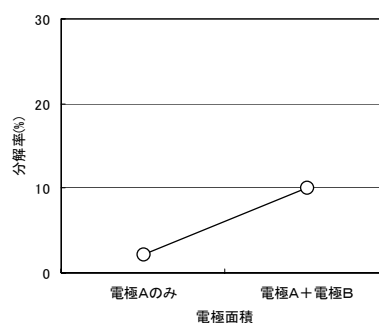


図 1 4 電極面積と分解率

3-3 処理システムの機能実証と安定性

ガス流量を 50 リットル／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①ガス圧力・流量、②絶縁油圧力・流量、③チャンパー内ガス圧、④残留酸素濃度の変動を測定した。図 1 5 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。

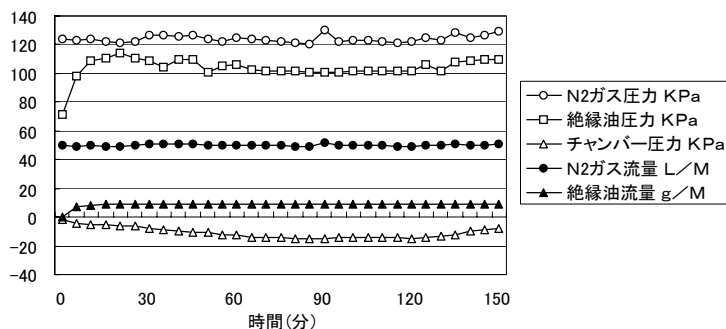


図 1 5 主要運転パラメータの時間変化

3-4 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表2に示す。ヒドロキシPCBは塩素数の多いPCBが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。

表3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 $0.1\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$ と比較して十分に低いレベルであった。

3-5 燃料油の評価

表4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。

3-6 作業環境

表5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。

表2 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	$\mu\text{g}/\text{g}$	0.01	0.01未満	0.02
ダイオキシン	$\text{ng-TEQ}/\text{g}$	—	1.4	0.19

表3 排ガス性状

測定項目	単位	測定値
ダイオキシン	$\text{ng-TEQ}/\text{m}^3$	0.0051

表5 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	$\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$	(2.5)	0.05	0.04

表4 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	$^{\circ}\text{C}$	60 以上	145	140
動粘度 (50°C)	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	$^{\circ}\text{C}$	5 以下	-7.5以下	-7.5以下
反応性	—	中 性	中 性	中 性

4. まとめ

- ①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。
- ②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
- ③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。
- ④A重油相当の規格を満たしていることを確認した。
- ⑤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。

以上のことから、本方式はゼロエミッションと循環型社会に適合する処理方式として貢献し得る可能性があることを確認できた。併せて表6にまとめと自己評価表を添付する。

表6 まとめ・自己評価一覧

項目	自己評価	課題
①処理システムの確立	達成	
②副生成物	ほぼ達成	
③処理燃料油のリサイクル性	ほとんど達成	実際の燃焼評価が終わっていない
④作業環境の安全性	達成	
⑤効果的な処理条件	ほとんど達成	印加電圧の高電圧化による分解効率アップ
⑥処理コストの評価	ほぼ達成	上記⑤に伴うコストの見直し
⑦無声放電リアクターの耐久性	未達成	電極とガラスの接着方法等の製造上の問題あり