

微量 PCB 含有絶縁油の無害化処理技術の開発

乗京逸夫*¹ 花岡良一*² 高田新三*²

1. まえがき

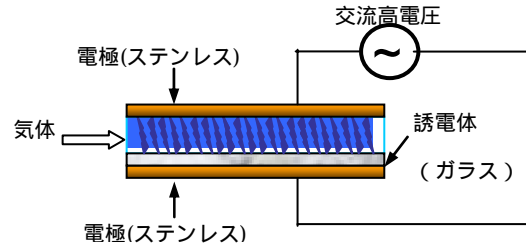
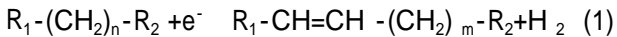
PCB 処理は 1999 年末から開始され、計画的に処理されている。一方、日本電機工業会 (JEMA) から変圧器の新油であるはずの絶縁油から極微量の PCB (数 ppm) が検出される事例が報告された。汚染対象は広範囲に及ぶことが懸念され、汚染油の処理が新たな問題となってきている。50ppm 程度の低濃度 PCB 汚染油の処理を念頭に開発された既存の方式を適用することは経済的観点から躊躇されるところであり、低廉でかつ処理による廃棄物が発生しない新しい無害化処理方法の開発が要望されている。また、PCB の無害化は、日本が残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) を批准し、発効が見込まれていることから、PCB の非意図的排出削減のためにも重要な課題である。

2. 試験方法

2.1 無声放電と PCB の分解

無声放電では第 1 図に示すように、一対の電極の一方又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。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と考えられる。

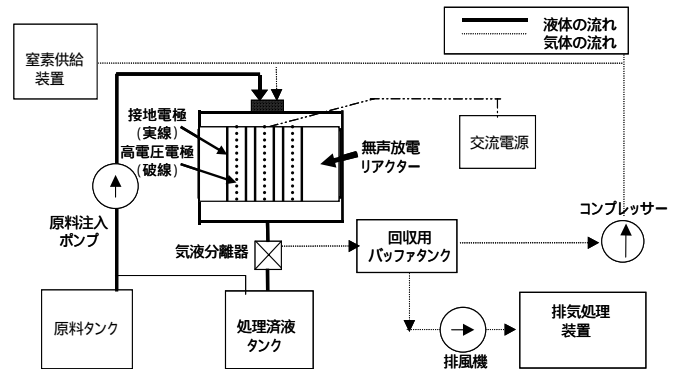


第 1 図 無声放電の原理

2.2 商用周波数試験装置

(1) 装置の構成

試験装置の構成を第 2 図に、装置の写真を第 3 図に示す。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には無声放電電極が設置されており、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、30kV まで荷電が可能である。放電空間を通過して微量 PCB が分解された絶縁油は、再び液体状に凝集して放電リアクターの下部から窒素ガスとともに抜き出される。抜き出された絶縁油と窒素ガスは気液分離器で分離回収し、共に循環させながら分解を繰り返す。通常、窒素ガスは循環再使用されるが、排出時は、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。(1)



第 2 図 商用周波数試験装置のフロー

*¹ 技術開発研究所 環境技術チーム

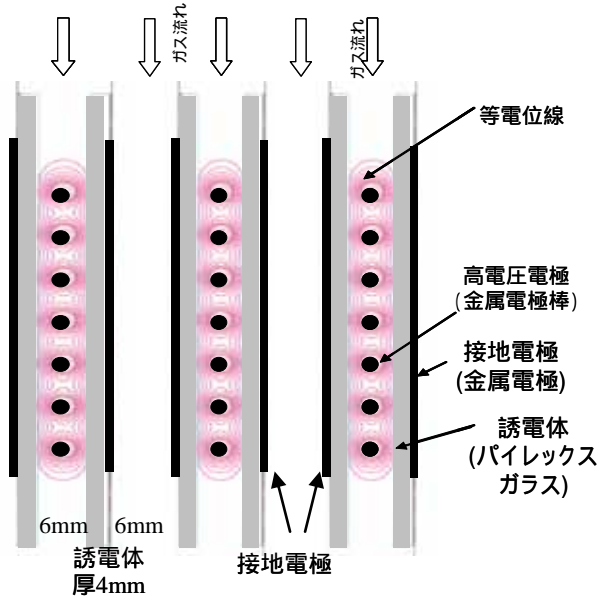
*² 金沢工業大学 電気工学科



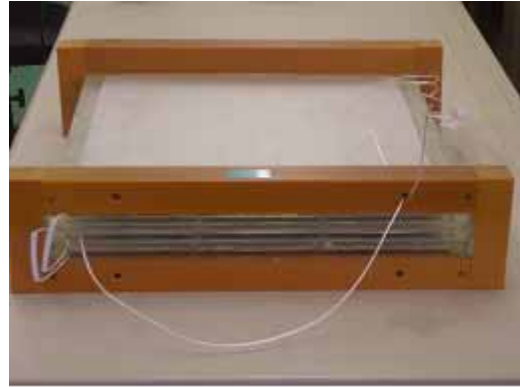
第3図 商用周波数試験装置の写真

(2) 電極の構造

無声放電電極の構造と電界の等電位線を第4図に、電極の写真を第5図に示す。高電圧電極は長さ430mm、径2mmのステンレス棒を4mm間隔に76本取り付け、電極間ギャップ長2mmの格子型とした。接地電極に配置した誘電体は、厚さ4mmのパイレックスガラスを用い、外側の縦430mm、横450mmに金属を塗布し、高電圧電極の両面に取り付けた。このような電極は3対組み合わせられている。なお、隣り合う接地電極の誘電体の間隔はスペーサを介して6mmとした。



第4図 無声放電電極の構造と電界



第5図 無声放電電極の写真

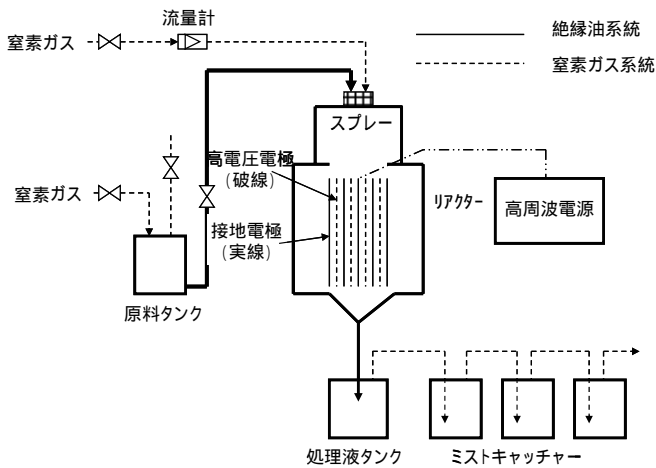
2.3 高周波数試験装置

商用周波数試験装置と高周波試験装置の仕様を第1表に示す。基本構成は第6図に示すように、商用周波数試験装置と同じである。周波数は1~4kHzとし、電源仕様の限界から、1次側電源容量として最大出力250Wまでとした。リアクターは内部が観察できるように、透明塩ビで製作した。装置の写真を第7図に、電極の写真を第8図に示す。

第1表 試験装置の仕様

		単位	商用周波数	高周波数
リアクター	縦	mm	900	250
	横	mm	500	250
	高さ	mm	1210	180
	容積	m ³	0.545	0.011
エアアトマイザー	窒素ガス	リットル/分	60	20
	絶縁油	g/分	30	10
電極	縦	mm	430	90
	横	mm	450	45
	層数	層	6	8
	空間幅	mm	2	2
	電極面積	m ²	1.161	0.032
		cm ²	11610	324
電源	電極空間	cm ³	2322	65
	周波数	Hz	60	最大4000
	電圧	kV	最大50	-
	電流	mA	最大300	-
	消費電力	W	最大5000	最大250

高電圧電極は商用周波数試験電極と同じような格子型電極とした。接地電極は電極の温度上昇により、誘電体にパイレックスガラスが用いられないため、誘電体に接して縦90mm、横45mmのセラミックス(窒化アルミ)を用い、また、ギャップ長を2mm、誘電体の厚みを2mmとし、それらを8対積層した。高周波試験装置の電極とリアクターは、商用周波数試験装置に比べて約1/40程度と小さいが、エアアトマイザーは同じものを用いているために、噴霧量等はできるだけ少ない設定で試験した。



第 6 図 高周波数試験装置のフロー



第 7 図 高周波数試験装置の写真



第 8 図 高周波試験装置の電極

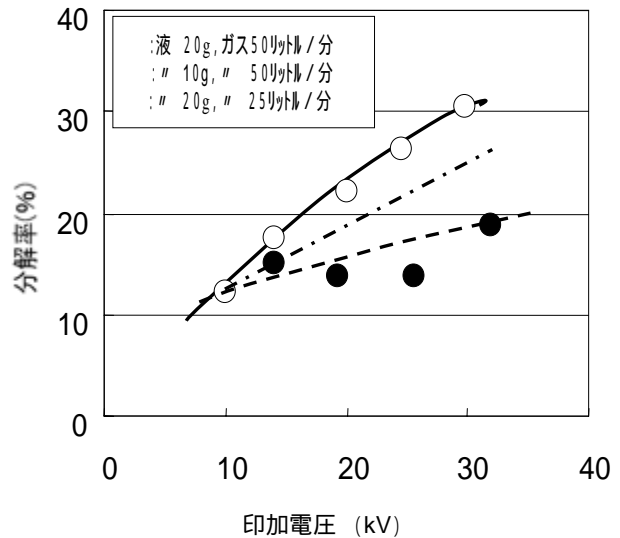
3. 結果と考察

3.1 商用周波数試験

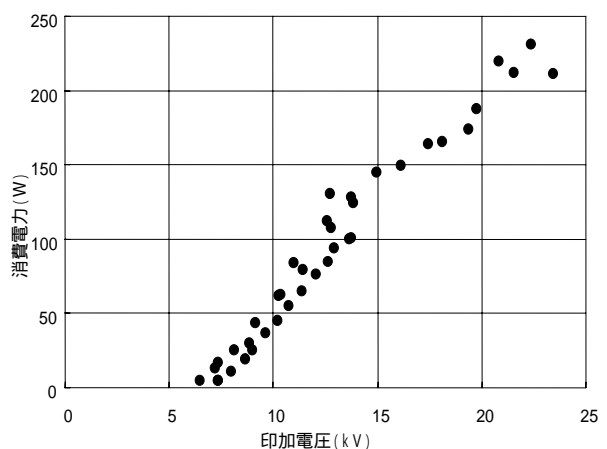
(1) PCBの分解率

初期 PCB 濃度約 9ppm の微量 PCB 絶縁油を毎分

10~20g, 窒素ガスを毎分 25~50 リットルで噴霧した時の初期濃度に対する分解率を第 9 図に示す。ガス量の減少に伴って分解率は減少している。これは、噴霧粒子が大きくなるためと考えられる。また、絶縁油量の減少に伴っても分解率は減少しており、ガス流量と絶縁油流量の組み合わせにより、最適な条件があると考えられる。印加電圧 20kV で約 20%, 25kV で約 25%, 30kV で約 30%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。しかし、電圧の増加により電流も増加しており、単位電力量当りの分解率は減少している。無声放電の場合に電極で測定される電流は変位電流であり、電流波形には高周波パルスが重畳されて現れる。このため、消費電力はソーヤータワー回路を用い V-Q リサージュから算出した。第 10 図に印加電圧と消費電力の関係を示す。



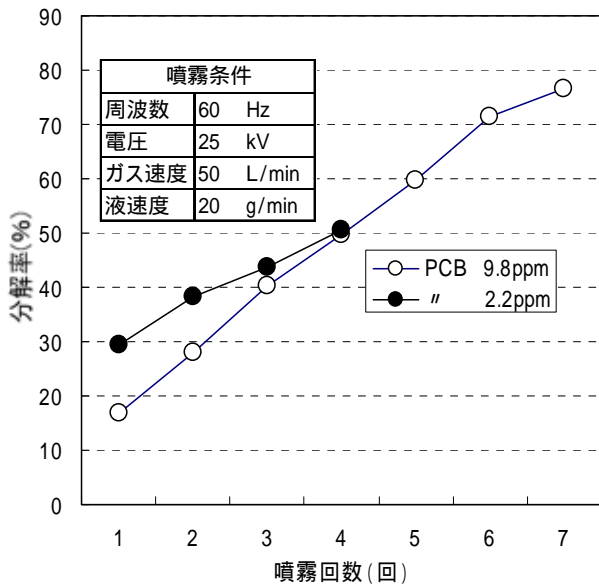
第 9 図 印加電圧との PCB 分解率の関係



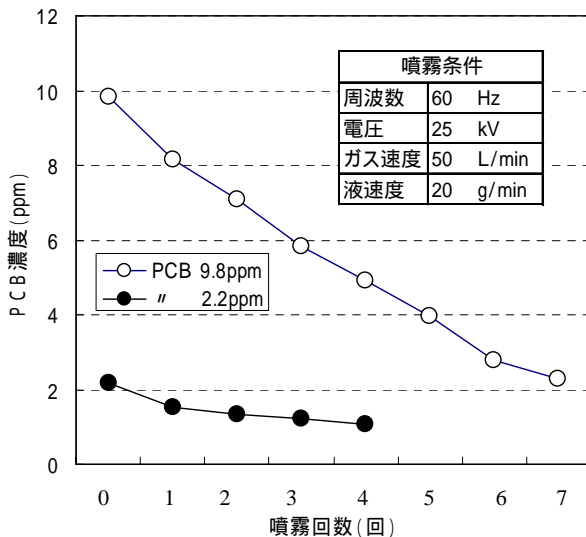
第 10 図 印加電圧と消費電力の関係

初期 PCB 濃度, 約 10ppm 及び約 2ppm 絶縁油を印

加電圧 25kV，絶縁油を毎分 20g，窒素ガスを毎分 50リットルの条件での噴霧回数による PCB 分解率の変化を第 11 図に示し，噴霧回数による PCB 濃度変化を第 12 図に示す。PCB 濃度 0.5ppm にするには，初期濃度 10ppm の絶縁油に対して，約 20 回の噴霧を，初期濃度 2ppm の絶縁油では約 10 回の噴霧が必要であり，無声放電では，PCB に対して選択的に反応してはいないので，分解率が向上していないことが分かる。



第 11 図 噴霧回数と PCB 分解率の関係



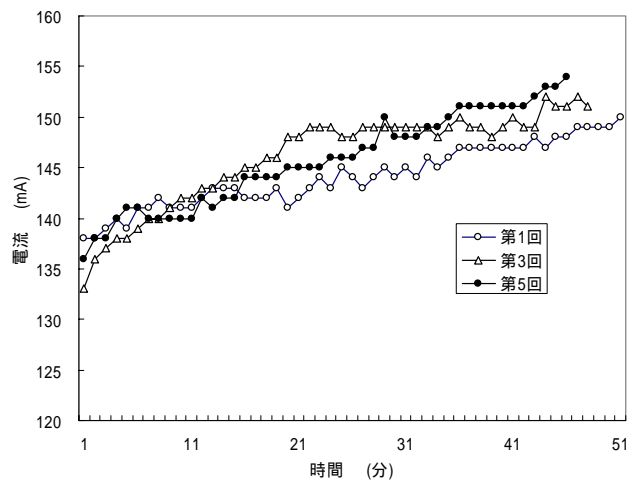
第 12 図 噴霧回数と PCB 濃度の関係

(2) 電極の耐久性

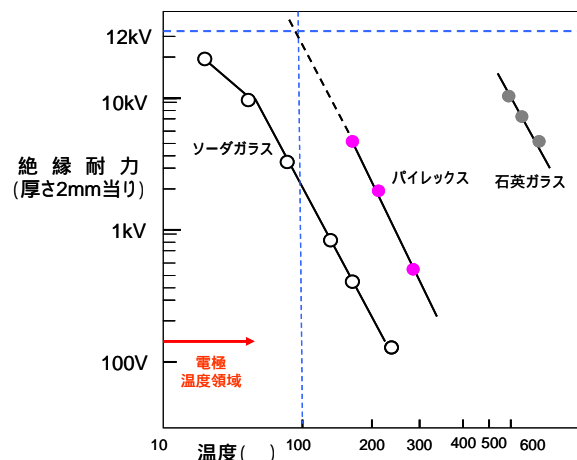
電極の耐久性試験は印加電圧 25kV，ガス量毎分 50リットル，絶縁油毎分 10g の噴霧条件とし，1 時間間隔で行なった結果，5 回目に絶縁破壊した。平板電極では 15kV で絶縁破壊していたことに比べ

て，耐久性は大幅に向上したが，5 回目に絶縁破壊した。電流値の経時変化を第 13 図に示す。電流の増加は，電極面の温度上昇によってパイレックスガラスの比誘電率が上昇するために増加すると考えられる。試験回数の増加によって，電流値の増加が大きくなるのは，熱が蓄積するためと考えられる。また，課電電力と電極表面の温度は熱収支で平衡に達する条件があると思われる。

温度上昇によって誘電体の絶縁破壊電圧は大幅に低下する。第 14 図に示すように，パイレックスガラス 2mm の絶縁破壊電圧は，温度 100 で絶縁破壊電圧は 12kV まで低下する。試験は印加電圧 25kV，パイレックスガラス 4mm で行なったことから，試験では約 80~100 程度に上昇していたものと推定される。



第 13 図 噴霧回数による電流の経時変化 (印加電圧 25kV)



第 14 図 誘電材による絶縁破壊電圧

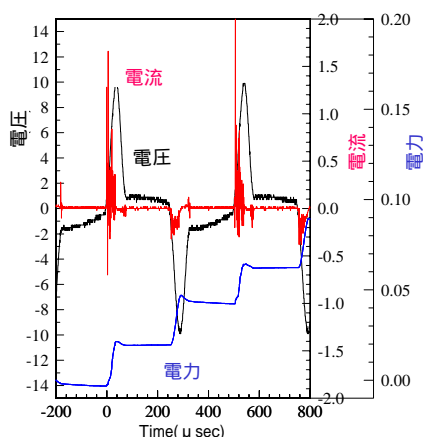
3.2 高周波数試験

(1) 放電特性

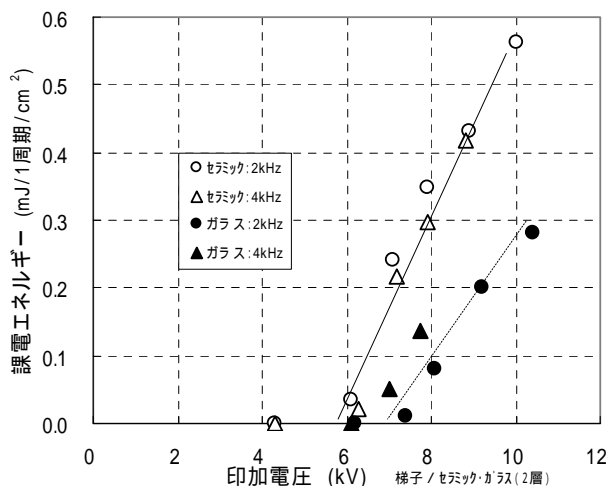
第 15 図は、高周波による 2 周期分の電圧および電流波形をオシロスコープ等で測定した結果の例を示す。電圧上昇時に電流が流れており、無声放電が起きていることが分かる。第 16 図は、電極材質の影響としてパイレックスガラス（比誘電率 4~5）とセラミック（比誘電率 9~10）の誘電体における印加電圧と課電エネルギー（E）の関係を示す。

この結果より、印加電圧が同じ場合、高い比誘電率を有するセラミックの方が課電エネルギーが大きいことが分かった。よって、電極の材質は、温度の耐久性にも優れたセラミックを採用した。電極形状の影響として、格子型と平板型電極の両者について、印加電圧に対する課電エネルギーを測定した結果、両電極形状における課電特性には差異がないことが分かったので、本試験では格子型電極を用いた。

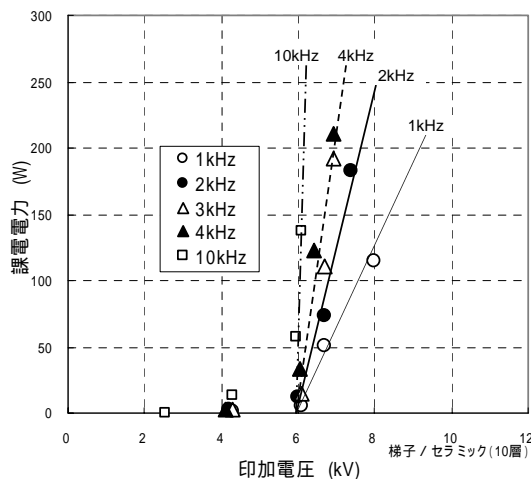
第 17 図は、梯子型電極（セラミックス，層数 10）の周波数の違いによる印加電圧と課電電力の関係を示す。これより、印加電圧（ピーク値）が約 6kV で放電が開始し、電圧の増加と共に課電電力は増加する。また、電源周波数の増加によって課電電力は増加することが分かった。なお、単位電極面積当りの消費電力は、層数が異なっても同じあり、1 周期当りの課電エネルギーは、周波数に依存していなかった。



第 15 図 高周波放電の電圧，電流および電力の例



第 16 図 誘電材と課電エネルギーの関係

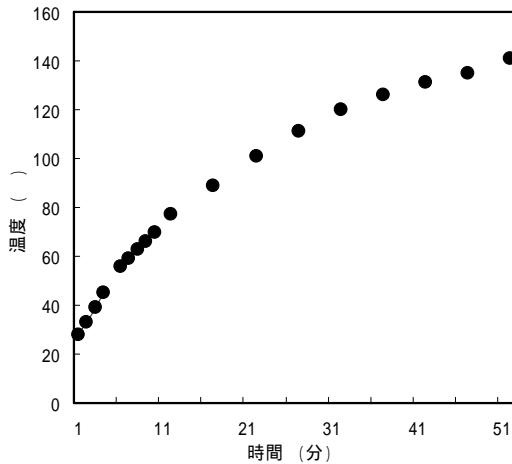


第 17 図 周波数の違いによる印加電圧と課電電力の関係
(セラミックス・格子型電極 10 層)

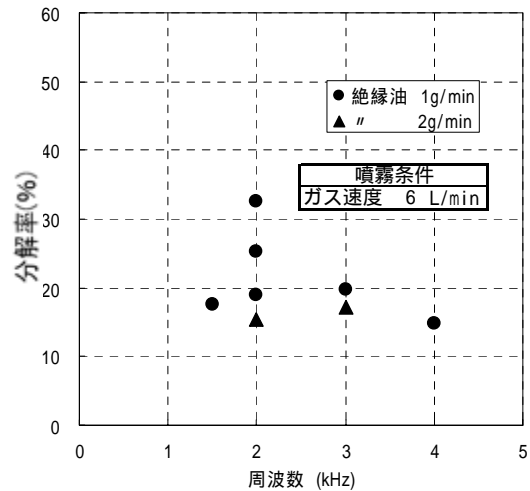
(2) 電極の温度上昇

誘電体としてセラミックを使用した電極表面温度の経時変化を、分解試験の条件である印加電圧 7kV，周波数 2kHz，消費電力約 130W，窒素ガス流量 8 リットル/min，絶縁油噴霧量 1.5g/min の条件で測定した。電極表面温度は第 18 図に示すように経過時間と共に上昇し、約 20 分後に 100 を超え、約 50 分後には約 140 になる。この時、絶縁油噴霧による電極の冷却効果は顕著に認められなかった。分解率試験では、電極保護のため約 148 で電圧印加を中止した。電源の高周波化に伴い、誘電体の単位電極面積当りの電力密度が増加するために誘電体の選定には注意を要する。誘電体材としては、荷電電圧が低くできる高誘電率を有し、かつ 150 程度でも耐電圧に優れた材質

が必要不可欠と考えられる。



第 18 図 電極表面の温度の経時変化



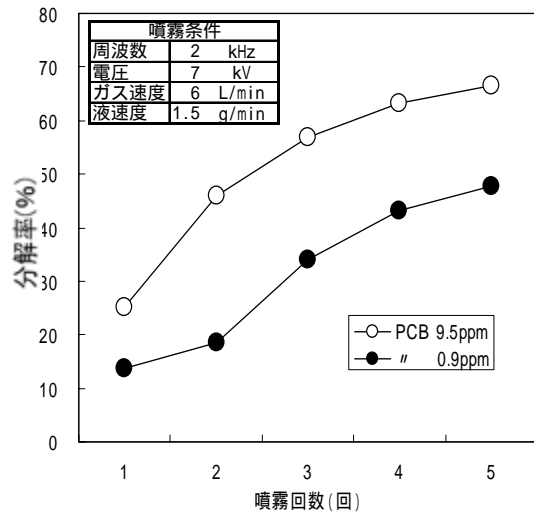
第 19 図 絶縁油噴霧量の違いによる周波数と PCB 分解率の関係

(3) 分解率

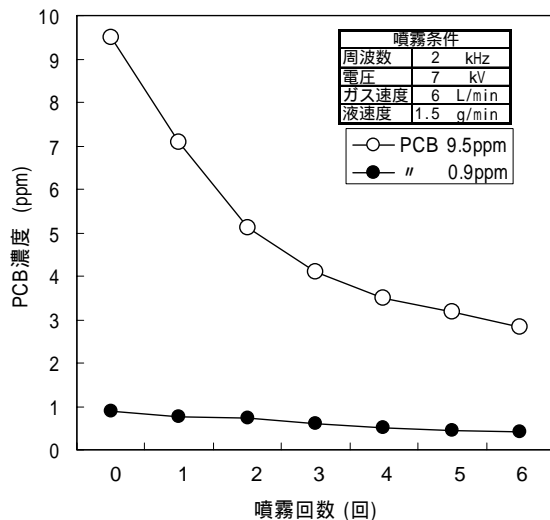
消費電力は周波数，印加電圧，電極面積に比例して増加するため，高周波数では，低い荷電電圧で，商用周波数の数倍から数十倍のエネルギーが投入できる。PCB 分解性能試験は 10kHz 以上の高周波数では，エネルギー投入量が多くなり電極温度が上がりがすぎるので周波数 2~4kHz で行った。また，電圧を上げると，消費電力が多くなるので，電源容量から，電圧 8~10kV で行った。

初期 PCB 濃度約 10ppm の絶縁油で，周波数と噴霧条件による 1 回当たりの分解率を第 19 図に示す。絶縁油を低減すると分解率が増加の傾向を示した。しかし，商用周波数と同じアトマイザーを用いているため絶縁油量，窒素ガス量等の噴霧条件を下線で運用したために，ばらつきが多くて噴霧条件による分解率は把握できなかった。すなわち，商用周波数装置と同じような GHSV (ガス空間速度: ガス量[m³/h] / 電極空間[m³]) と LV (線速: ガス量[m³/h] / 電極面積[m²]) にしようとしては，絶縁油の低減が要求されたため，同じような噴霧状態を得ることが困難であったためと考えられる。

初期 PCB 濃度が約 1ppm と約 10ppm の絶縁油を，印加電圧 7kV，絶縁油を毎分 1.5g，窒素ガスを毎分 8リットルの条件で噴霧し，噴霧回数による PCB 分解率の変化を第 20 図に，噴霧回数による PCB 濃度変化を第 21 図に示す。PCB 濃度を 0.5ppm にするには，初期濃度 10ppm では，約 15 回，初期濃度 1ppm では約 5 回の噴霧が必要である。



第 20 図 噴霧回数と PCB 分解率の関係



第 21 図 噴霧回数による PCB 濃度変化

3.3 消費電力の比較

第2表に商用周波数と高周波数の絶縁油、窒素ガス噴霧条件および電圧印加条件を示す。絶縁油を窒素ガスで噴霧するエアートマイザーは商用周波数と高周波数の試験装置で同じものを用いたが、その使用範囲が異なるのは、絶縁油注入ポンプおよびリアクターの容量の違いによるものである。

高周波試験装置は商用周波数試験装置より電極面積および無声放電空間が約1/30と小さいためにGHSVおよびLVが約20~30倍になり、化学反応をするためには厳しい条件になると考えられる。また、高周波装置では、大きな電力が投入できるために、電極の単位面積あたりの消費電力も大きくなる。今回は、高周波数試験装置で、噴霧絶縁油量を絞ったため商用周波数と高周波数試験装置の単位絶縁油量当りのエネルギー投入量は約1.3~1.4kWh/kgであり、両者はほぼ同じ値となった。しかし、高周波試験装置のGHSVおよびLV条件が厳しかったため、リアクター等を大型化してGHSVおよびLVを商用周波数装置と同一にすれば、高周波試験装置の方が分解率が向上するものと考えられる。絶縁油濃度2ppmを0.5ppm以下にするための消費電力は分解率と噴霧1回当たり消費電力から約10kWh/kgになると推定される。

4.まとめ

商用周波数試験では、印加電圧の増加に伴ってPCB初期濃度に対する分解率は増加し、電圧30kV(ピーク値42kV)で約30%となる。電圧の増加に伴って分解率は増加するが、単位消費電力量当りの分解量は逆に減少する。また、電極の改良により、温度耐久性が増したが、課電により電極の温度が約80~100(推定値)になると、絶縁破壊電圧が約25kVまで低下し、絶縁破壊に至った。

高周波数試験では、周波数2kHz、印加電圧7kVでPCBの分解率は1回噴霧当たり約20~30%となる。しかし、長時間の課電により電極表面温度が約150まで上昇したため、長時間連続運転は困難であることが判明した。

単位消費電力量当りの分解率は、商用周波数および高周波数試験と同等であったが、噴霧条件であるGHSVおよびLVを考慮すると、高周波数による方法が商用周波数よりも、分解率が良いと推定される。

絶縁油PCB濃度2ppmを0.5ppmにするための電力量は約10kWh/kgと推定され、微量PCBの絶縁油処理には有効であると思われる。

以上のことから、本方式はゼロエミッションとして循環型社会に適合する処理方式として貢献しうる可能性が高いことが確認できた。

本研究は、平成17,18年(財)北陸産業活性化センターのR&D推進・研究助成金事業および平成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。

参考文献

- (1) 乗京逸夫, 2006, 無声放電による微量含有絶縁油の無害化技術の開発, 廃棄物対策研究発表会成果発表抄録集, 5, pp1-6

第2表 装置と消費電力一覧

		単位	商用周波	高周波数
リアクター	縦	mm	900	250
	横	mm	500	250
	高さ	mm	1210	180
	容積	m ³	0.545	0.011
エアートマイザー	窒素ガス	リットル/h	3000	480
	絶縁油	g/h	600	90
電極	縦	mm	430	90
	横	mm	450	45
	層数	層	6	8
	空間幅	mm	2	2
	電極面積	m ²	1.161	0.032
		cm ²	11610	324
ガス	電極空間	cm ³	2322	65
	GHSV	h ⁻¹	517	14815
	LV	m/h	1.6	29.6
絶縁油		cm/min	2.6	49.4
	GHSV	h ⁻¹	0.10	2.78
	単位面積供給速度	g/m ² /min	5.2	92.6
		g/cm ² /min	0.0005	0.0093
電源	周波数	Hz	60	2000
	電圧	kV	25	7
	消費電力	kWh	0.75	0.13
	単位面積消費電力	kWh/cm ²	0.000065	0.000401
	消費電力	kWh/m ²	0.646	4.012
	単位油量消費電力	kWh/g	0.001250	0.001444
	消費電力	kWh/kg	1.25	1.44