

博 士 論 文

令 和 元 年 度

「PCB を主とする残留性有機汚染物
質（POPs）の減圧誘導加熱分解法
による分解処理プロセスの開発」

令和2年3月

湘南工科大学大学院
工学研究科 電気情報工学専攻

向山 佳秀

目次

第一章 序論

- 1-1. はじめに
- 1-2. PCB の歴史
- 1-3. 日本における PCB 処理
- 1-4. 現行の高濃度 PCB 処理における問題点
- 1-5. 本研究の目的

第二章 PCB の物性

- 2-1. PCB とは
- 2-2. PCB の物理化学的特性
- 2-3. PCB の生態への影響

第三章 既存の処理方法

- 3-1. 既存の PCB の処理方式
- 3-2. 既存の PCB の処理方式の問題点と解決方法

第四章 液状 PCB の処理方法

- 4-1. 減圧誘導加熱法
 - 4-1-1. 減圧誘導加熱分解法の特徴
 - 4-1-2. PCB の熱分解特性
 - 4-1-3. 高周波発熱体の材質
 - 4-1-4. 減圧を行う事の優位性
- 4-2. 実験方法
 - 4-2-1. 実験装置
 - 4-2-2. 実験手順
- 4-3. 実験結果及び考察
 - 4-3-1. 実験 1: 試薬を用いた熱分解実験
 - 4-3-2. 実験 2: 高圧コンデンサより抜油した PCB の熱分解実験
 - 4-3-3. 緊急停止後の処理
 - 4-3-4. 炭素の析出
 - 4-3-5. 発熱体内部の滞留時間
 - 4-3-6. 理想とする処理量と発熱体容積
- 4-4. まとめ

第五章 PCB 汚染機器の無害化処理方法

5-1. PCB を含む電気機器の前処理と加熱方法

5-1-1. コンデンサ容器の前処理

5-1-2. コンデンサ容器の加熱方法

5-2. 実験装置

5-3. 実験方法

5-3-1. 実験 1

5-3-2. 実験 2

5-4. 実験結果と考察

5-4-1. 実験 1

5-4-2. 実験 2

5-4-3. 考察

5-5. まとめ

第六章 PCB を主とする POPs の分解処理プロセスについての考察

第七章 結言

謝辞

参考文献

研究業績

第一章 序論

1-1. はじめに

本研究では長年に渡り続くポリ塩化ビフェニル（以下、PCB）を中心とした残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants, POPs）の無害化処理に於いて、高効率で安全な分解処理プロセスを開発する事を目的としている。

特に PCB は日本国内に於いて 1970 年代からその廃絶を進めて来ているものの未だその無害化処理が終わっていないのが現状である。そこで、新たな手法を用いてこの長年の問題である PCB の早期廃絶を目指すと共に PCB と同様のダイオキシン類等の POPs の処理技術の確立を最終的には目指していく。

1-2. PCB の歴史

PCB は、1881 年にドイツで初めて合成され、1929 年にアメリカで工業生産が始まった。日本国内では 1954 年に製造が始まったが、1968 年のカネミ油症事件をきっかけに、1972 年に製造と使用の中止、および、回収を求める行政指導が行われ、1973 年、電機ピーシービー処理協会（現、電機絶縁物処理協会）が設立されると共に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」（昭和 48 年 10 月 26 日 法律第 117 号）が制定され、1974 年に PCB の製造・輸入・使用が原則禁止された。⁽¹⁾ この間、日本国内で生産、輸入された PCB は Table 1. に示す様に 59,853 [t] に上る。内訳は国内生産が 58,787 [t]、輸

Table 1. PCBs production and usage in Japan [t]

生産量		58,787
輸入量		1,048
生産・輸入合計		59,853
国内使用量	電器用	37,156
	熱媒体用	8,585
	感圧紙	5,350
	その他解放系用	2,910
	計	54,001
輸出		5,318

Table 2. PCBs usage examples

用途大別		使用場所
絶縁油	トランス用	ビル・病院・車両（地下鉄・新幹線他）・船舶・鉱山・地下設備などのトランス
	コンデンサ用	蛍光灯・水銀灯の安定器用，洗濯機・冷房機器・ドライヤー・電子レンジなどの家電用，モータ用などの固定ペーパーコンデンサ，直流用コンデンサ，蓄電用コンデンサ
熱媒体 (加熱と冷却)		各種化学工業・食品工業・製紙工業・薬品工業・合成樹脂工業などの諸工程における加熱と冷却，船舶の燃料油予熱，集中暖房，パネルヒータ，乾燥機
潤滑油		高温用潤滑油，作動油，真空ポンプ，切削油，極圧添加材
可塑剤	絶縁用	電線・ケーブルの破覆，絶縁テープ，電気製品用プラスチック成型品
	難燃用	ポリエステル樹脂，ポリエチレン樹脂，ゴムなどに混合
	その他	接着剤，化学砥石，ニス，ワックス，アスファルトに混合
塗料，印刷インキ		難燃性塗料，耐蝕性塗料，耐薬品性塗料，耐水塗料，印刷インキ
複写紙		ノーカーボン紙（溶媒），電子複写紙
その他		紙や毛織物などのコーティング，自動車のシーラント，陶器ガラス器の彩色，カラーテレビ部品，農薬の効力延長剤

入が 1,048 [t] となっている。⁽²⁾ なお，世界全体では 100 万 [t] 以上の生産が推定されている。

PCB はその特性として化学的に安定である事から，使用に関しては特徴を生かした用途で用いられていた。主な用途は絶縁油として，37,156 [t] が使用されており，トランス用には KC-1000 や Ar-T100 がビル・病院・車両（地下鉄・新幹線他）・船舶・鉱山・地下設備等で用いられ，コンデンサ用には KC-300,400,500 や Ar-1242,1248,1254 が蛍光灯・水銀灯の安定器用，洗濯機・冷房

機器等で用いられていた。

その他にも、各種化学工業や食品工業の加熱・冷却工程の熱媒体として 8,585 [t] が使用され、感圧紙、ノンカーボン紙、PCB 塗布用紙等に 5,350 [t]，その他には電線や樹脂などの可塑剤，農薬の効力延長剤などに 2,910 [t] が使用された。⁽³⁾ Table 2. に示す様に絶縁油から熱媒体，潤滑油，電線や樹脂などの可塑剤，塗料やノンカーボン紙の溶剤，農薬の効力延長剤など幅広い用途にわたってまさに「魔法の油」として重宝された。⁽⁴⁾

しかしながら，PCB は POPs のひとつであり，多岐に渡って重大な健康被害を及ぼし，ついにはカネミ油症事件に代表される重大事件の発生に至ることになった。

また，もともとは低毒性の PCB であっても，低温（一般に 800 [°C] 以下と言われている）で燃焼すると，高毒性のダイオキシンとなる危険があり，機器使用後の処理も問題となった。現在，PCB の使用は原則禁止であるが，処理が難しい為，使用を中止しても処理ができず，保管場所を要する為，学校等の公共施設内における古い蛍光灯の安定器や送電設備の柱上変圧器等で使われ続けているケースもあり，漏えい事故も度々報じられている。

そして，PCB は POPs のひとつとして挙げられ，2004 年，「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」⁽⁵⁾ が発行され，世界的に PCB の廃絶を行う事になった。

1-3. 日本における PCB 処理

日本ではストックホルム条約に批准する遥か以前，PCB の製造が禁止されてから，約 10 年後の 1985 年に PCB の処理に向けて環境庁が PCB の生産者である鐘淵化学工業高砂工業所の熱分解処理装置で液状廃 PCB の試験焼却を行った。しかし，燃焼による PCB 処理におけるダイオキシン発生の懸念と，その事に起因する地域住民の反対運動により，この鐘淵化学工業が行った約 5500 [t] の処理が国内における最初で最後の高温熱分解処理（高温焼却）となった。以降，PCB の高温熱分解処理はタブーとなり，後述の第 3 章で述べる様に脱塩素を目的とした化学処理法に移っていく。しかしながら，難分解性であるが故にその技術の確立は道険しく，2000 年代に入るまで本格的な処理の開始には至らなかった。

2001 年になり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）の採択（2004 年 5 月 17 日発効）を受け，POPs に含まれる PCB の処理も加速される事となり，PCB 処理特別措置法をはじめとした PCB 処理に関する法律が整備された。その中で環境事業団法も改正され，2001 年には PCB の処

理施設として環境事業団北九州事業第 1 期の認可も降り、次いで翌 2002 年には豊田事業所、東京事業所が、2003 年には大阪事業所と北海道事業所の認可が降り、この 5 施設で PCB の本格的な処理に向け動き出した。しかし、なぜか稼働 1 年足らずの 2004 年に環境事業団は解散し、PCB 廃棄物処理事業は日本環境安全事業株式会社（現、中間貯蔵・環境安全事業株式会社）（JESCO）に引き継がれた。

また、PCB の処理技術について検討する組織は、3 つの行政機関に分かれていた。1 つ目は環境庁所管の「PCB 混入機器等処理推進調査検討委員会（事務局：日本環境衛生センター）」による処理の原理、安全性等の評価、処理目標、分析方法等の調査検討。2 つ目は通産省所管の「難分解性有機化合物処理技術検討評価委員会（事務局：産業管理協会）」による実証試験の技術評価。3 つ目は厚生省所管による「有害廃棄物の処理に関する調査委員会」、「PCB 廃棄物適正処理技術調査検討委員会（事務局：産業廃棄物処理事業振興財団）」による基準化の基礎となる技術的事項の調査検討、技術資料の情報収集、整理。

これらの組織は環境省の設立を以って 2003 年より PCB 処理技術調査検討委員会（産業廃棄物処理事業振興財団）に一本化された。

1-4. 現行の高濃度 PCB 処理における問題点

PCB の処理事業がスタートし PCB 特別措置法が定める 2016 年 7 月までにすべての PCB 処理を終える予定であった。環境事業団及び JESCO が採用する処理技術については、計画に沿って PCB 処理技術調査検討委員会にて技術審査を行い、その結果を元に東京事業所が水熱酸化分解方式を採用し、それ以外の残り 4 か所の事業所は脱塩素化分解方式を採用した。しかしながら、JESCO で採用されたこの 2 つの処理方式についてそれぞれに係る文献を調べたところ、高濃度 PCB を直接分解処理しているものが見つからず、脱塩素化分解方法については溶剤により低濃度 PCB と略同様の濃度まで希釈し⁽⁶⁾、水熱酸化分解方式は反応器に投入する水の量についての記載がなく、また、実験を行った文献⁽⁷⁾では初期状態で水中の PCB 濃度が 20,000 [ppm] (2 [%]) で開始となっている。実際に JESCO の処理施設にてどの程度まで希釈されてから処理が行われているかは不明であるが、高濃度 PCB の処理しか行っていないはずの東京事業所において、低濃度 PCB による漏洩、芝生汚染事故が発生⁽⁸⁾している事からもかなりの希釈が行われているものと推測できる。この事から、処理すべき量が増えて遅々として処理が進まないと言える。

この様に高濃度処理の実績及び知見の無いものを採用した JESCO に対して疑問が残る。また、環境省は「ポリ塩化ビフェニルの適正な処理の推進に関する

る特別措置法」に基づいた「ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理基本計画」において、「産業廃棄物であるポリ塩化ビフェニル廃棄物については、その保管事業者の責任において确实かつ適正に処理しなければならず、その処理に当たっては、当該事業者が自ら処分するか、又は処分を処分業者に委託しなければならない。しかし、高濃度ポリ塩化ビフェニル廃棄物については、民間事業者による処理体制の整備が著しく停滞した過去の経緯を踏まえれば、中間貯蔵・環境安全事業株式会社の拠点的広域処理施設を除いて、その処分を進める事は実質的に困難な状況にある。」と高濃度 PCB 処理技術の無い JESCO に対してだけが

Table 3. Status of PCBs waste storage and use (As of March 31, 2018)

廃棄物の種類	PCB 廃棄物の保管状況			
	高濃度		低濃度	
	保管事業所数	保管量	保管事業所数	保管量
変圧器(トランス)	551	2,264 [台]	12,509	42,322 [台]
コンデンサ(3[kg]以上)	10,008	61,698 [台]	6,135	24,981 [台]
コンデンサ(3[kg]以下)	1,980	1,445,921 [台]	1,150	212,193 [台]
柱上変圧器	-	- [台]	308	301,984 [台]
安定器	10,635	3,300,576 [個]	1,458	162,688 [個]
PCB を含む油	627	592 [t]	2,506	23,351 [t]
感圧複写紙	133	147 [t]	84	333 [t]
ウエス	1,108	246 [t]	1,658	364 [t]
OF ケーブル	-	- [t]	53	976 [t]
汚泥	102	392 [t]	273	6,805 [t]
その他の機器等	512	47,166 [台]	8,966	75,907 [台]

廃棄物の種類	PCB 廃棄物を保管する事業所における PCB 使用製品の使用状況			
	高濃度		低濃度	
	保管事業所数	保管量	保管事業所数	保管量
変圧器(トランス)	108	314 [台]	8,294	40,145 [台]
コンデンサ(3[kg]以上)	1,398	2,624 [台]	2,265	5,683 [台]
コンデンサ(3[kg]以下)	57	4,589 [台]	170	23,790 [台]
柱上変圧器	-	- [台]	89	81,864 [台]
安定器	1,182	114,059 [個]	326	17,547 [個]
PCB を含む油	8	0.2 [kg]	63	110,222 [kg]
感圧複写紙	0	0 [kg]	0	0 [kg]
ウエス	0	0 [kg]	5	4,004 [kg]
OF ケーブル	-	- [kg]	67	190,920 [kg]
汚泥	0	0 [kg]	0	0 [kg]
その他の機器等	39	627 [台]	5,219	24,901 [台]

環境省：PCB 特別措置法に基づく PCB 廃棄物の保管等の届出の
全国集計結果（平成 29 年度）について（報道発表資料）⁹⁾

高濃度 PCB の処理が可能であるとしたのか疑問が残る。更に大きな問題として、環境省に PCB を希釈する事は新たな PCB 汚染物を生産している事に当たるのではないかとの疑問を投げかけた際に、環境省側から明確に PCB の生産に当たるとの回答を得ている。その為、この件は重大な法律違反（PCB の生産）に当たる可能性がある。

この様に採用技術の問題から、漏洩事故、処理速度、処理コスト等が計画とはかけ離れていった。当然ながら処理事業は遅延し、2012 年 12 月に PCB 特別措置法施行令の一部改正を行い、PCB の処理期限を 2027 年 3 月 31 日まで延長されることとなった。

その結果、現在においても Table 3. に示す様に多くの PCB 汚染物が保管され、また原則として使用禁止ではあるが、学校等の公共施設内における古い蛍光灯の安定器等で使われ続けているケースもあり、度々漏えい事故が報じられている。

1-5. 本研究の目的

このような状況の中で PCB 処理事業の進展を可能とする新たな PCB 無害化処理システム開発の必要性が高まっている。本研究では、PCB を無害化する新しい方法として、今回、PCB 入りの機器の処理とそこから抜き取った PCB の一元処理を行える装置の開発を目指し、神佐健が発明した「気体状有機ハロゲン化合物の分解処理装置、及びこれを応用した液体状有機ハロゲン化合物の分解処理装置」⁽¹⁰⁾、「有機ハロゲン化合物の分解処理装置」⁽¹¹⁾、「有機ハロゲン化合物の熱分解処理装置」⁽¹²⁾、「有害物質分解装置、燃焼ガス分解システム及び気化ガス分解システム」⁽¹³⁾、「有害物質分解装置」⁽¹⁴⁾、「有害物質抽出装置」⁽¹⁵⁾を用いた「減圧誘導加熱分解法」による液状 PCB の分解処理プロセス並びに PCB を使用した機器の無害化処理への応用について、それぞれについて有効性を明らかにする事を目的とした。

液状 PCB の処理に於いては、従来的高温焼却による高温熱分解処理法では、ダイオキシンの発生が懸念され社会的に受け入れられなかった経緯があり、また、その後の化学的処理では取り扱いが難しく高コストの一因となる金属ナトリウム等の化学物質を使用していたが、本研究では、減圧下、無酸素空間に於ける高温熱分解を行うシステム「減圧誘導加熱分解法」を新たに開発する。無酸素状態での熱分解である為ダイオキシンの発生が抑えられ、また、PCB の主要分子構造である 2 つのベンゼン環は完全に熱分解されるので従来 of 化学的処理法で懸念される PCB への逆反応も起きないことが期待される。さらに、処理速度の点においても、化学反応を使う従来方式に比較し、PCB を高温に昇温す

るだけであるので本方式の方が有利であると考えられる。

コンデンサ，安定器，トランスと言った機器類の無害化処理については「減圧誘導加熱分解法」を基礎に，無害化処理を行いたい電気機器類が誘導加熱可能な金属製容器で構成されている点に着目し，液状 PCB の蒸発部に設置された金属製ルツボの代わりに，PCB を含んだ電気機器を置き，誘導加熱することで容器内部の PCB を気化させ，PCB 蒸発部に直結した熱分解部へ送り，1,400 [°C] で熱分解させるシステムを構築し，検証を行う。無害化処理を行う電気機器への前処理は，従来の方法とは大きく異なり，金属用ドリルにより機器類に破孔を開けるだけであり，作業工程の大幅な削減と作業の安全性の格段の向上が期待される。

これら液状 PCB の処理並びに PCB 使用機器の処理への応用について，それぞれシステムを構築し，その有効性を明らかにする。

第二章 PCB の物性

2-1. PCB とは

PCB とはポリ塩化ビフェニルの名前の通り、ビフェニルを骨格として塩素が 1～10 個置換されたものである。その異性体の数は置換塩素の数や位置により理論的には 209 種類の異性体が存在する。市販の PCB 製品では約 100 種類以上の異性体が確認されている。

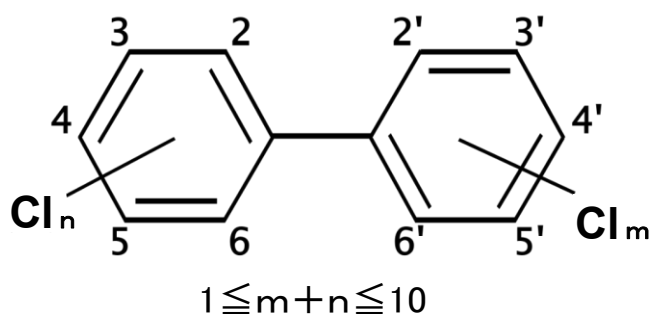


Figure 1. Structure of PCBs

Table 4. PCBs homologues and number of isomers

塩素数		PCB (Polychlorinated biphenyl)			
Cl	表記	同族体名称	分子式	分子量	異性体数
1	Mono	M ₁ CB	C ₁₂ H ₉ Cl	188	3
2	Di	D ₂ CB	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	222	12
3	Tri	T ₃ CB	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	256	24
4	Tetra	T ₄ CB	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	290	42
5	Penta	P ₅ CB	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	324	46
6	Hexa	H ₆ CB	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	358	42
7	Hepta	H ₇ CB	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	392	24
8	Octa	O ₈ CB	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	426	12
9	Nona	N ₉ CB	C ₁₂ HCl ₉	460	3
10	Deca	D ₁₀ CB	C ₁₂ Cl ₁₀	494	1
1～10 塩素化		M ₁ ～D ₁₀ CB			209

※塩素の分子量は ³⁵Cl として計算、小数点以下は省略

「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」p.5 より⁽³⁾

PCB の構造図を Figure 1. に、PCB の同族体とそれぞれの異性体の数を Table 4. に示す。⁽³⁾

2-2. PCB の物理化学的特性

PCB は、その特性として化学的に安定であり、熱により分解しにくく、酸化されにくい、酸・アルカリに安定、金属を殆ど腐食しない、水に極めて溶けにくい、絶縁性が良い、高沸点、不燃性である等があげられる。

日本国内で主に使用された PCB は、国内で生産されたカネクロール (KC) と米国の製品であるアロクロール (Aroclor) である。カネクロールの物性を Table 5. に、アロクロールの物性を Table 6. にそれぞれ示す。この表から、国内で使われている PCB の大気圧下での沸点は最も高いもので 420 [°C] である事が見て取れる。詳細は後述するが、本研究では減圧中での蒸発を行うのでこの温度より低い温度が沸点になる。そこで、本研究では蒸発部の昇温の最高温

Table 5. Physicochemical properties of PCBs (KC)

種類	主成分 異性体の 混合物	比重 100[°C]	粘度 [cS] 75[°C]	蒸留範囲 [°C] 760[mmHg]	蒸気圧 [mmHg] 35[°C]	溶解度 [ppm] 室温	対応するアロ クロールの 種類
KC-200	D ₂ CB	1.223~ 1.243	2~3	270~360			Aroclor.1232
KC-300	T ₃ CB	1.310~ 1.322	3.5~ 4.4	325~360	0.001	0.147	Aroclor.1242
KC-400	T ₄ CB	1.376~ 1.389	5.4~ 7.3	340~375	0.00037	0.042	Aroclor.1248
KC-500	P ₅ CB	1.469~ 1.475	12~ 19	365~390	0.00006	0.008	Aroclor.1254
KC-600	H ₆ CB	1.555~ 1.593	46~ 87	385~420		0.002	Aroclor.1260
KC-1000	KC-500 + 三塩化ベンゼン	1.452~ 1.463	2.2~ 2.9	210~390			Aroclor. T-100
KC-1300	KC-300 + 二塩化ベンゼン+ 四塩化ベンゼン	1.333~ 1.370 (15[°C])	0.7~ 1.3	—			

「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」 p.5 より⁽³⁾

Table 6. Physicochemical properties of PCBs (Aroclor)

項目	Aroclor. 1221	Aroclor. 1232	Aroclor. 1242	Aroclor. 1248	Aroclor. 1254	Aroclor. 1260
塩素含有量 [%]	20.5~21.5	32	42	48	54	60
平均分子量	192~200.7	221~232.2	261~266.5	288~299.5	327~328.4	372~375.5
物理的形状	流動性液体	流動性液体	流動性液体	流動性液体	粘性液体	粘性液体
沸点 [°C]	275~320	275~325	325~366	340~375	365~390	385~420
比重 (25[°C]) [g/cm ³]	1.182~ 1.19	1.24~1.28	1.3~1.4	1.40~1.41	1.50~1.54	1.58~1.62
水溶解度 (25[°C]) [mg/L]	0.59~15	1.45	0.045~0.75	0.043~0.32	0.0001~0.30	0.0027~0.08
蒸気圧 (25[°C]) [Pa]	0.893~2	0.533~0.54	0.013~0.12	0.004~0.11	0.00048~ 0.043	0.0016~ 0.012
ヘンリー 則定数 [Pa・m ³ /mol]	0.75~23.1	1.14 , 60.0	20.3~768	44.58~372	0.007~284	17.23~722.4
オクタノール/ 水分配係数 [log]	2.8~4.7	3.2~4.62	0.703~5.8	5.75~6.11	4.08~6.72	4.34~7.14
生物濃縮係 数, 水生 [log]	3.34	2.54	3.2~4.69	3.86~5.08	4.41~5.52	4.38~6.20

「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」p.6 より⁽³⁾

度を 420 [°C] とした。

2-3. PCB の生態への影響

PCB は上記 Table 5. , Table 6. に示した物性の他, 絶縁油や冷媒等をはじめとした工業用油に適した特性を多々持ち合わせていた。しかし, Table 7. に示す

Table 7. PCB toxicity and effects on the human body

<p>化学的 危険性</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・化学的危険性：火災時に分解し，刺激性で有毒なガスを生じる。 （ダイオキシン類の発生が懸念） ・暴露経路：エアロゾルの吸引，経皮，経口摂取。 ・吸入の危険性：20℃で気化すると，空気が汚染されてゆっくりと有害濃度に達する。
<p>人体影響</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ニキビのような吹き出物（塩素ニキビ）。 ・色素沈着（黒，脂質代謝異常の可能性）油症妊婦から産まれた新生児は黒い赤ちゃんが生まれる。2世代にわたり影響がでているとの報告もある。 ・母乳中に多く含まれるため（脂肪分に溶けやすい）次世代に対する影響が大。 ・目や口腔粘膜異常も見られる。 ・黄色肝萎縮，黄疸，浮腫，腹痛。 ・倦怠感，手足のしびれ，食欲がない，などの初期症状の他，末梢神経系に異常が見られる。 ・月経異常などのホルモン異常。 ・（少数ではあるが）気管支炎，Igの低下による免疫力の低下など。 ・変異原性：Ames 試験では Ar. 1221 は陽性，Ar. 1268 は陰性。 ・急性毒性： LD₅₀；半数致死量（PCBの塩素数と塩素化位置により異なる） （ラット，経口）1300-11300mg/kgLD50 （マウス，経口）800-2000mg/kg ・許容濃度：TLV：0.5 mg/m³(TWA) A3（皮膚）(ACGIH 1999)
<p>環境 ホルモン</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・エストロゲン様作用（構造が女性ホルモンであるエストロゲンに類似）。性周期の延長や出生児の死亡率の増加，発育異常などが動物実験により報告されている。 ・Ah 受容体（Ah リセプター）の関与 PCBの毒性発現機構の1つとして考えられている。PCBは生体内でAh リセプターと結合し，様々な遺伝子の発現の制御する事により，酵素発現やホルモン濃度などに影響を与え，ガンや催奇形性，免疫異常，発育異常などを引き起こす。
<p>環境への 毒性</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・難分解性，高蓄積性（高濃縮性），慢性毒性

様に PCB はカネミ油症事件に代表される重大な健康被害を及ぼす毒性を持ち，その健康被害は色素沈着から免疫機能の低下などが現れ，発がん性，催奇性と多岐に渡って現れる。また，難分解性である事から高蓄積性（高濃縮性）があ

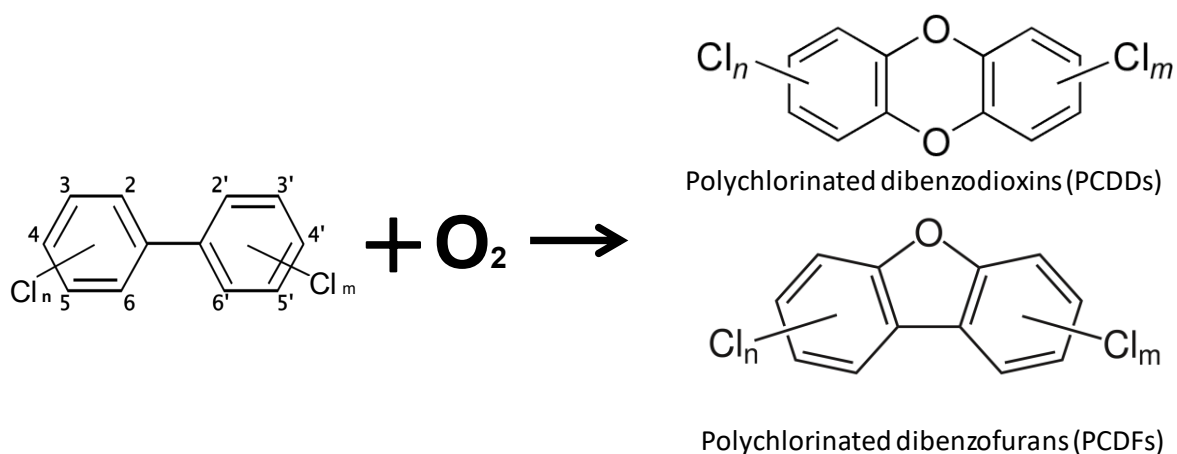


Figure 2. Oxidation reaction of PCBs

り、長く体内に蓄積される。⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾さらに、難分解性である為に、低温（一般に 800 [°C] 以下と言われている）で燃焼すると Figure 2. で示す様に PCB を構成している中心となるベンゼン環構造はそのままに酸素を取り込むことで、低毒性の PCB であっても、ダイオキシン化して高毒性になってしまう危険がある。

このダイオキシン化の危険性に関してはベンゼン環をその分子構造に用いている他の POPs に関しても同様の事が言え、PCB をはじめとした POPs を完全に無害化する為にはベンゼン環構造の破壊が必要不可欠であると考えられる。

第三章 既存の処理方法

3-1. 既存の PCB の処理方式

PCB 製造の禁止から 11 年後（1985 年）、PCB 生産者の鐘淵化学工業は、PCB 処理に向け、環境庁の許可の下、平岡らが行った高温焼却法の研究結果⁽¹⁸⁾を踏まえ、社内の高砂工業所に熱分解処理装置を組み立て、液状廃 PCB の高温熱分解処理（高温焼却）による試験焼却を行い、高砂工業所に保管していた 5,500 [t] の処理が行われた。⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾

しかしながら、この鐘淵化学工業が行った高濃度 PCB 処理が国内における最初で最後の高温熱分解処理（高温焼却）となった。以後、脱塩素を行う化学処理法に移っていく。⁽²¹⁾

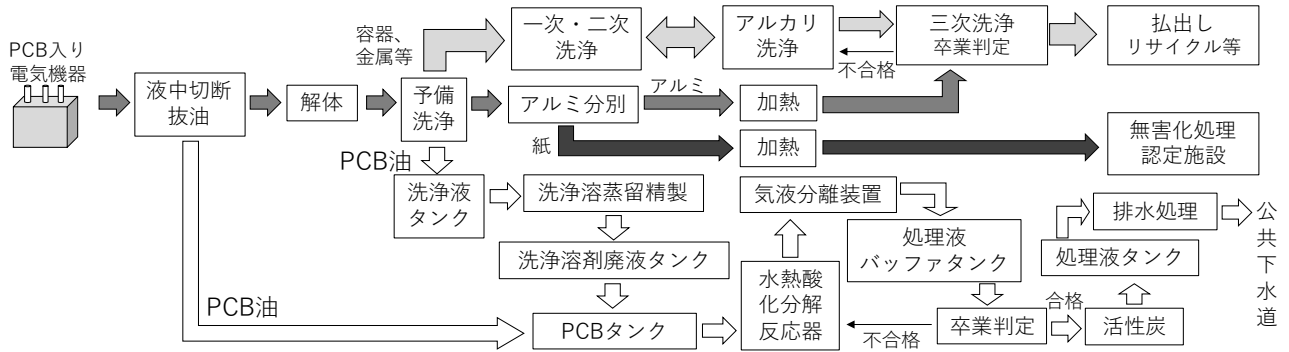
現在、PCB 汚染物の処理の中心は日本環境安全事業株式会社（現、中間貯蔵・環境安全事業株式会社（JESCO））であり、JESCO の 5 施設が行っている PCB 処理方式を Table 8. に示す。

液状 PCB の処理は、東京事業所の水熱分解法を除くと、脱塩素を行う化学処理法に分類され、⁽²²⁾⁽²³⁾金属ナトリウムや金属ナトリウムを含む溶剤を用い PCB から塩素を取り除き、別の物質に変化させる技術である。⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ この脱塩素化法は東京電力をはじめ、最も多く採用されている処理方式である。

Table 8. Technology for Processing of PCBs waste adopted in JESCO. ⁽²²⁾

JESCO 事業所	PCB 汚染物処理技術	廃 PCB 等 処理技術
北九州 PCB 廃棄物処理事業	<ul style="list-style-type: none"> ・精密再生洗浄法 ・真空加熱分離法(VTR 法) 	<ul style="list-style-type: none"> ・金属ナトリウム分散体法 (SD 法)
東京 PCB 廃棄物処理事業	<ul style="list-style-type: none"> ・MHI 化洗法 ・真空加熱分離法（スラリー化や洗浄等を容易にするための技術で、MHI 化洗法に含まれる） ・水熱分解法 	<ul style="list-style-type: none"> ・水熱分解法
豊田 PCB 廃棄物処理事業	<ul style="list-style-type: none"> ・溶媒抽出分解法（SED 法） ・真空加熱分離法（仕上げ等の技術で、SED 法に含まれる） 	<ul style="list-style-type: none"> ・金属ナトリウム分散油脱塩素化法 (OSD 法)
大阪 PCB 廃棄物処理事業	<ul style="list-style-type: none"> ・溶剤洗浄法 ・真空加熱分離法(VTR 法) 	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒水素化脱塩素化法 (Pd/C 法)
北海道 PCB 廃棄物処理事業	<ul style="list-style-type: none"> ・溶媒抽出分解法（SED 法） ・真空加熱分離法（仕上げ等の技術で、SED 法に含まれる） 	<ul style="list-style-type: none"> ・金属ナトリウム分散体法 (SP 法)

従来の処理方法



本研究により目指す処理方法

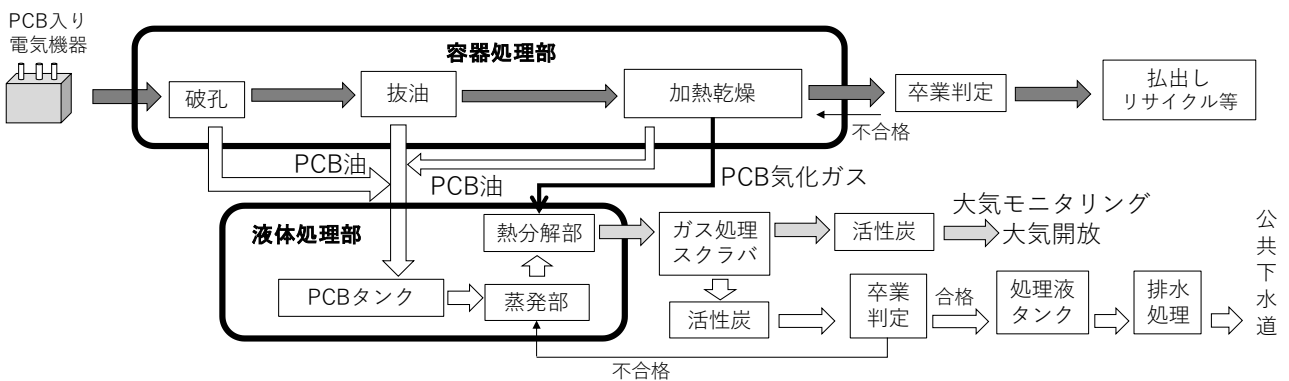


Figure 3. Process flow and equipment of high-voltage transformer, condenser, waste PCB etc.

3-2. 既存の PCB の処理方式の問題点と解決方法

現在行われている PCB 及び PCB 入り機器類の無害化処理の手法は、処理施設によって若干の違いはあるものの概ね Figure 3. に示す様なものである。⁽²⁶⁾ これは受け入れた PCB 廃棄物の処理として、抜油を行い、その後手、抜油された容器は作業による解体、クラッシャー等による切断、分離及び破碎を行い、細かくしたものの分別を行ったものを金属ナトリウム等の強アルカリを主剤とする溶剤による洗浄を行い、PCB を溶剤中に溶出させた後に、最終的には真空乾燥機内に送られ、減圧容器内にて遠赤外線により PCB 並びに溶剤を数十時間かけて蒸発分離させるといった複雑な工程を経る。この処理は多くの作業で人の手の介入が必要である為、作業従事者が PCB に接する時間が増える事に伴う健康維持管理が難しく、さらに労働力の確保も難しい状況となっている。これに加え、金属ナトリウム等の危険性の高い強アルカリを用いた溶剤の取り扱いと、処理に係る時間が増える事も問題と考えられている。手作業による処理に手間と時間がかかり、しかも危険性が高い点が、処理速度のボトルネックとなり、大量処理に当たっての問題となっている。また、処理途中の PCB 廃棄物を

各工程に移動させなければならず、漏洩事故の原因の一つにもなっている。

一方、抜油された PCB 油及び各洗浄で溶剤に溶出した PCB は Table 8. の廃 PCB 等処理技術によって無害化される。こちらも、抜油された PCB 油を無害化する過程と、各洗浄行程に於いての液処理とにわかれ、処理が分散する為複雑化している。

この問題を解決するに当たって、Figure 3. 下段に示すような処理プロセスを提案する。本プロセスでは受け入れた PCB 廃棄物の抜油から無害化までを一つの処理装置内で行い、そこから分離された PCB は減圧された配管を通り液処理装置に送られ、そこで分解、無害化される。その為、人の介在は PCB 廃棄物を処理装置に入れる時だけであり、大幅に人の介在を減らすことが出来る。また、処理装置が容器処理部と液体処理部の 2 つのコンパクトなシステムになる事で処理中の PCB 廃棄物の移動が無くなり、漏洩等の事故につながりにくくなった。さらに、本システムは大規模なプラントではなく、装置として開発する事で移動設置が可能となり、大量保管者の元から大量の PCB 廃棄物を既設の処理工場に運ぶより、装置を移動して仮設で処理をした方が PCB 廃棄物の移動中の事故の低減にも繋がる。

本研究ではこのシステムの完成を目指す。

第四章 液状 PCB の処理方法

4-1. 減圧誘導加熱法

4-1-1. 減圧誘導加熱分解法の特徴

本研究で新たに提案する減圧誘導加熱分解法の第1の特徴は、無酸素密閉状態において PCB を熱分解温度まで加熱し分解する事でダイオキシンの発生を抑制する事である。第2の特徴は、処理システム全体を減圧状態に保つ事によって、環境への PCB 等の漏れだしを防止し作業環境の安全性を確保する事である。第3の特徴は、PCB の主要構成要素であるベンゼン環を熱分解するので、PCB の化学的処理法のような逆反応を懸念する必要はない事である。液状 PCB をルツボで加熱、気化し、PCB の分解温度である 1,400 [°C] まで加熱した熱分解部へ送り、通過させる事で熱分解処理を行う。金属ナトリウムなど、取り扱いが難しく高コストの原因となる化学物質の使用がないので、低コストで高い処理速度を実現できるシステムが期待される。

4-1-2. PCB の熱分解特性

本研究で着目する PCB の分解方式は酸化を伴わない熱分解であるが、従来の研究の多くは酸化による高温熱分解処理、いわゆる高温焼却を論じたものとなっている。これは本研究が着目する分解方式と異なるが、PCB 及びその関連化合物（ダイオキシン等）の熱分解を考える上で参考とする事ができる。

平岡らは、酸化を伴う液状廃 PCB の高温熱分解処理⁽¹⁸⁾、すなわち高温焼却に関する検証を行っている。この研究の基礎となっているのは、D.S.Duvall & W.A.Rubey が行った PCB 及び関連化合物の高温破壊の実験室評価におけるダイオキシン類の燃焼による酸化熱分解の研究結果⁽²⁷⁾及び、Rordorf が行った熱分解の研究⁽²⁸⁾である。平岡らは、PCB の関連物質であるダイオキシン類の熱分解（燃焼）に関する熱分解速度定数 K_u を算出するにあたり、Rordorf の実験結果を基に、頻度因子 $A_\infty = 10^{10.5}$ 、活性化エネルギー $E_\infty = 47,800 \sim 64,530$ [cal/mol] を採用しているが、Rordorf は、頻度因子は $10^{9.8} \sim 10^{11.6}$ (平均値 $10^{10.7}$)、活性化エネルギーは $215 \sim 250$ [kJ/mol] ($51,316 \sim 59,751$ [cal/mol]) と報告しており、平岡らの採用した値と若干異なる。Rordorf の結果の平均値 $A = 10^{10.7}$ 、 $E = 55,533.5$ [cal/mol] から求められる温度 T における K_u は、

$$K_u = 10^{10.7} \exp(-55533.5/1.987T) \quad \dots(1)$$

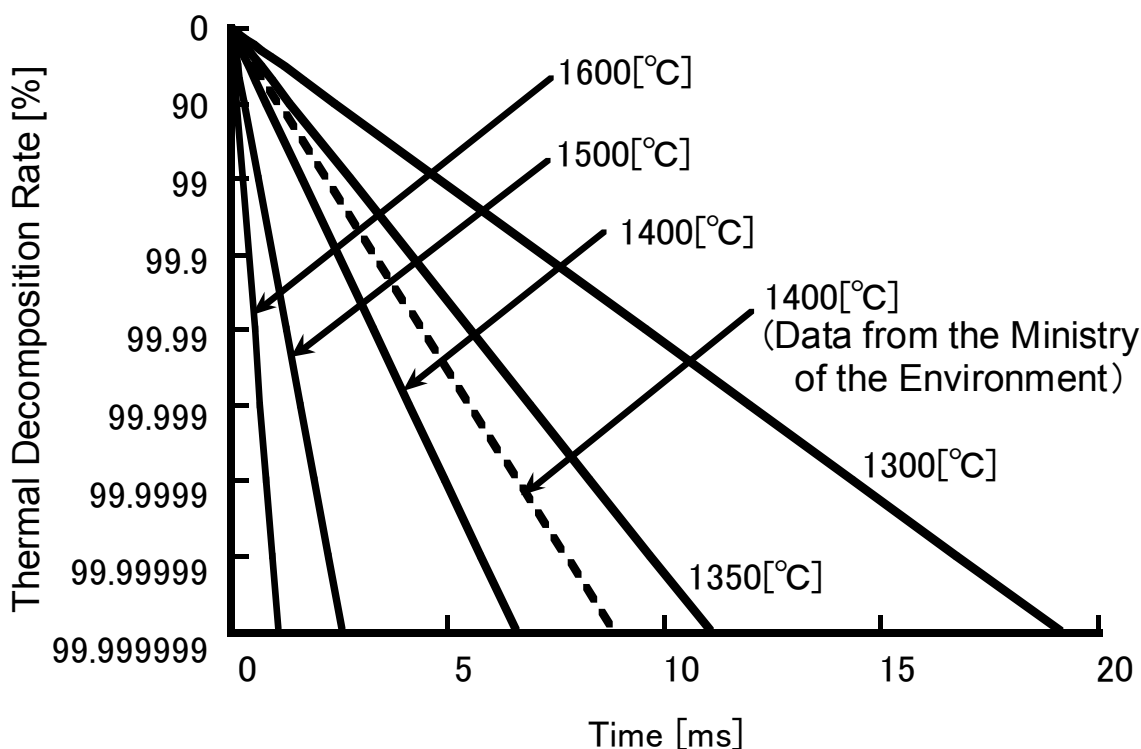


Figure 4. Thermal decomposition characteristics of dioxins

一方、前述した環境庁が認定した高温焼却⁽²⁹⁾は、平岡らの研究に基づいたものであり、頻度因子 $A_{\infty} = 10^{10.5}$ 、活性化エネルギー $E_{\infty} = 54,970$ [cal/mol] から、 K_{II} は式(2)となる。

$$K_{II} = 10^{10.5} \exp(-54,970/1.987T) \quad \dots(2)$$

Figure 4, に、式(1)より算出した 1,300~1,600 [°C] におけるダイオキシン類の熱分解特性を実線で示す。点線は、比較の為、式(2)による $T = 1,400$ [°C] の特性を示す。1,400 [°C] においては、99.99999 [%] の PCB が分解されるまでの時間は、式(1)では、6.61 [ms]、式(2)では、8.85[ms]となる。

本研究は、PCB の燃焼を伴わない熱分解処理の実現を目的としているが、燃焼を伴わない PCB の熱分解の先行研究は見つけることができなかったので、PCB の主要要素であるベンゼン環の熱分解に関する速度定数の研究を参考とする事にした。本研究では、気化させた PCB を燃焼されずに、100~1,000 [Pa] の減圧下で熱分解させる事を考えているので、PCB 分子が熱を持った壁面に衝突する確率の方が分子間衝突より大きいと考えられる。そこで、K.C.Hou と H.B.Palmer が求めたベンゼンの熱分解に関する 2 つの速度定数 k_I , k_{II} を参考とした。⁽³⁰⁾ 1 次速度定数 k_I ,

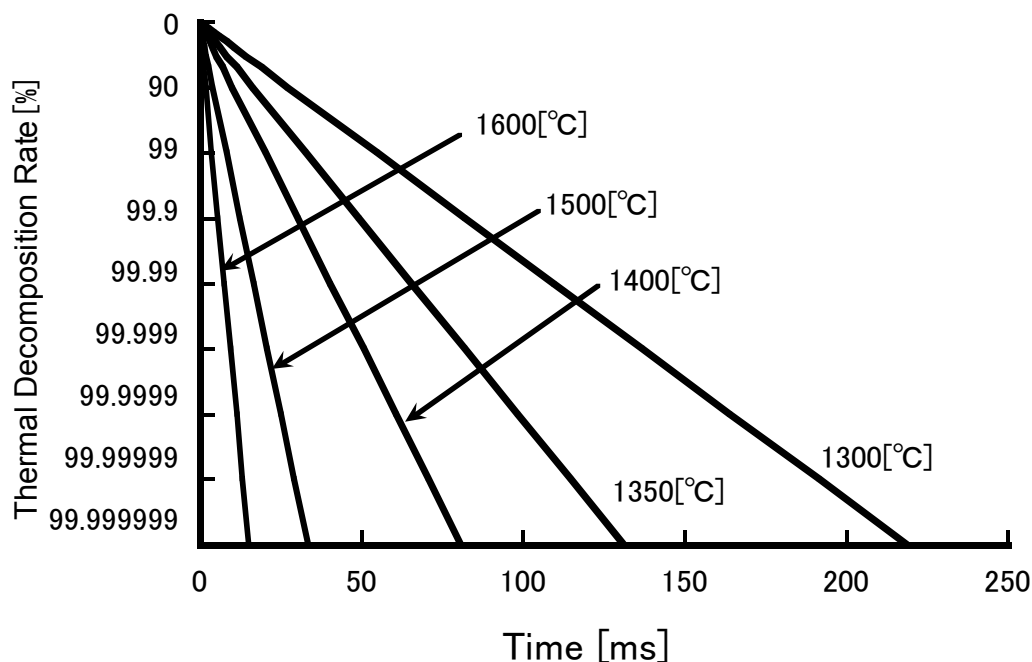


Figure 5. Thermal decomposition characteristics of benzene

$$k_I = 10^{9.15} \exp(-52 \text{ kcal/RT}) [\text{s}^{-1}] \quad \dots(3)$$

濃度により変化する 2 次速度定数 k_{II} ,

$$k_{II} = 10^{14} \exp(-40 \text{ kcal/RT}) [\text{cc/mol s}] \quad \dots(4)$$

2 次反応は低温で 2 つのベンゼン分子がビフェニルと水素分子に化合する反応である為、今回の PCB の熱分解においては無視できる反応と考えられるので、(3)式の 1 次速度定数 k_I のみを用いる事にした。

(3)式から求まる 1,300~1,600 [°C] におけるベンゼンの熱分解特性を Figure 5. に示す。ベンゼン環は、1,400 [°C] において約 81 [ms] で 99.999999 [%] まで分解する事がわかる。1,400 [°C] における高温焼却(1)式、とベンゼン環の熱分解(3)式では、8-ナイン (99.999999 [%]) の分解率を得るのに約 10 倍の時間差があり熱分解法は不利に見えるが、本研究の PCB の熱分解法は、減圧下での熱分解であるので分子運動の自由度が増加し分解が加速されることが期待でき、さらに分解により生じる水素や炭化水素との反応も加味されることも考えれば、実際には熱分解に要する時間は 8-ナイン [%] で 81 [ms] よりも短くなる事が期待される。

温度を 1,500 [°C] まで上昇させれば、さらに早く分解する事が考えられる

Table 9. Heating element material

材料	SUS 304	Incoloy 800	Mo	W
1400℃における耐熱性	熔解	熔解	耐熱 (低耐久)	耐熱

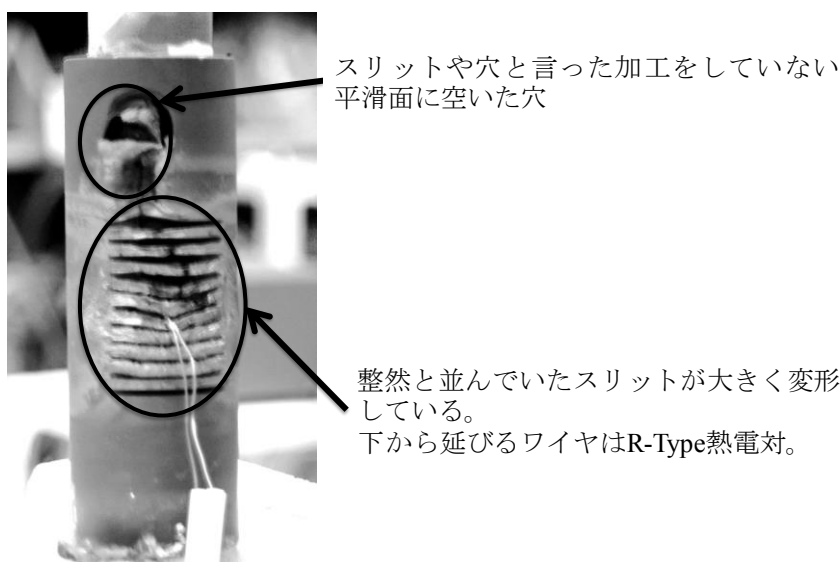


Figure 6. Melted Incoloy 800

が、発熱体及び、それを支える構造材の耐熱や電力コストなどの費用対効果を考え、また、分解率 8-ナイン[%]を 100 [ms] 以下の短時間で達成できることから、熱分解の発熱体の設定温度は 1,400 [°C] に設定することとした。

4-1-3. 高周波発熱体の材質

PCB を熱分解させるにあたり、熱分解に必要な温度を 4-1-2. にて 1,400 [°C] と設定したが、その温度を供給する為の発熱体の材料を選定する必要がある。発熱体は 1,400 [°C] 程度の高温に耐え、高周波電源より供給される 10~30 [kHz] の電波を受け発熱する素材である必要がある。そこで、Table 9. に示す 4 つの材質にて誘導加熱による加熱試験を行った。まず比較的安価に手に入り且つ、高周波誘導加熱によるデータが豊富であるが融点が 1,400~1,450 [°C] と低く、かろうじて 1,400 [°C] に耐えるであろう SUS304 を用いて誘導加熱の試験を行った。結果は 1,400 [°C] にまで上げることなく熔解、変形してしまった。

次に、耐熱金属として広く使われており、鉄を含むために比較的誘導加熱の条件が簡単である、鉄・ニッケル合金の一つである Incoloy 800 (融点 約 1,400 [°C]) の加熱試験を行った。結果は Figure 6. に示す様にスリット部を中心に

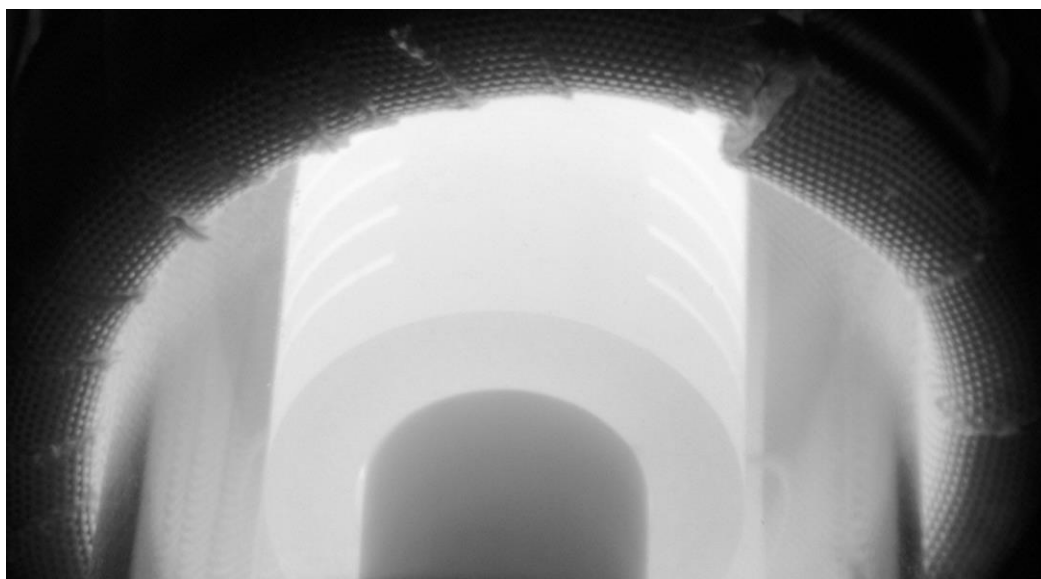


Figure 7. Infrared photograph of heating element heated to 1,400 [°C]

大きく変形してしまい使用には耐えなかった。

この加熱試験の際に発熱体の赤外線撮影を試みたところ、Figure 7. に示す様にスリット内壁部が外周平面部より発熱している画像が撮れた。その結果、スリット側壁面に熱の集中が起きている事が読み取れ、表面が 1,400 [°C]であった場合、スリット側壁面は 100 [°C] 以上高くなっている事が伺える。

そこで、耐熱温度が高いモリブデンを使用する事とした。モリブデンは融点が 2,623 [°C] あり、同じく高融点物質であるタングステンと比較して安価であり、加工も容易である。モリブデンを使い、PCB の最初の分解実験（後述の実験 1）を行った。その結果、1,400 [°C]での加熱には成功したものの表面スリットが若干広がる劣化が見られ、長時間の使用には適さない事が明らかになった。その為、その後の大量処理に向けた装置開発には、融点が約 3,400 [°C] であるタングステン発熱体を用いる事とした。タングステンの加熱試験では Incoloy 800, モリブデンと同様にスリット部の熱集中が見られたが、スリットが広がる等の顕著な変化は見られず、十分に実用に耐えうるものと確認した。

4-1-4. 減圧を行う事の優位性

減圧する事によるメリットは次のようなものがある。

- 1) 酸素及び反応を阻害する雑多なガスの流入を防ぐ。
- 2) 無酸素状態での反応なので、PCB のダイオキシン化を抑制する。
- 3) PCB の分子が 1,400 [°C] の熱源に接触する確率を上げる。
- 4) 配管にトラブルが生じた際に、気化した PCB ガスが漏れ出る事を防止する。

これら優位性を発揮する為に、PCB を気化させる蒸発部、気化した PCB を熱分解する熱分解部はそれより後段に設置された真空ポンプにより減圧された状態で分解を行う事で、PCB の熱分解による生成物は、塩素、炭素、芳香族ではない炭化水素などに限られ、ダイオキシン類の生成は抑える事が出来る。

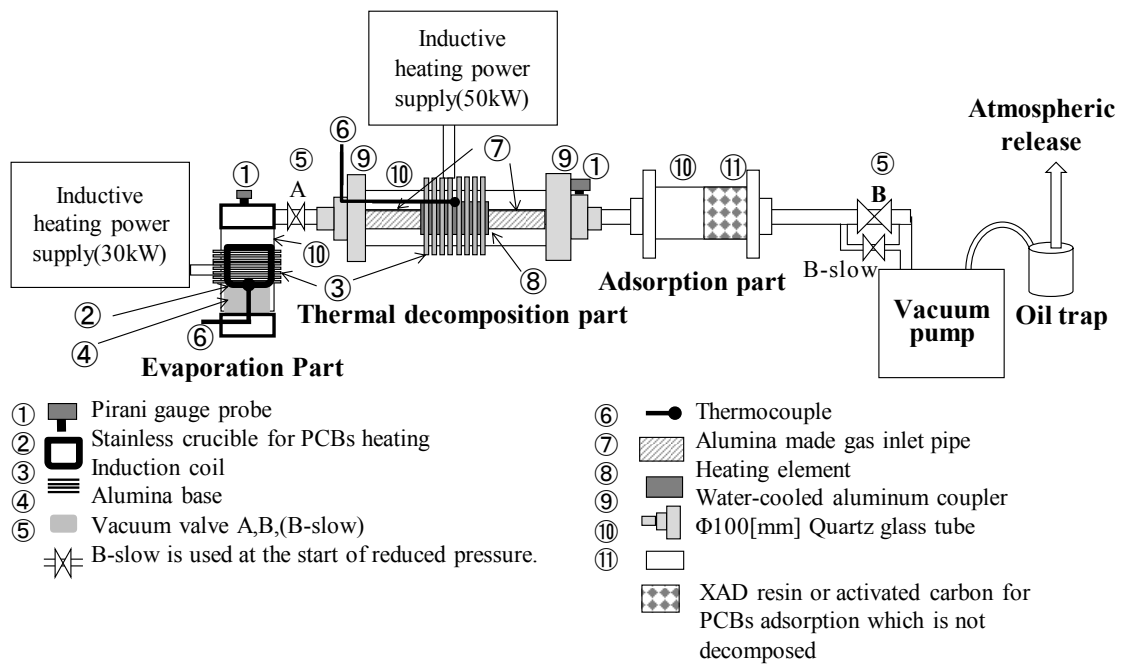
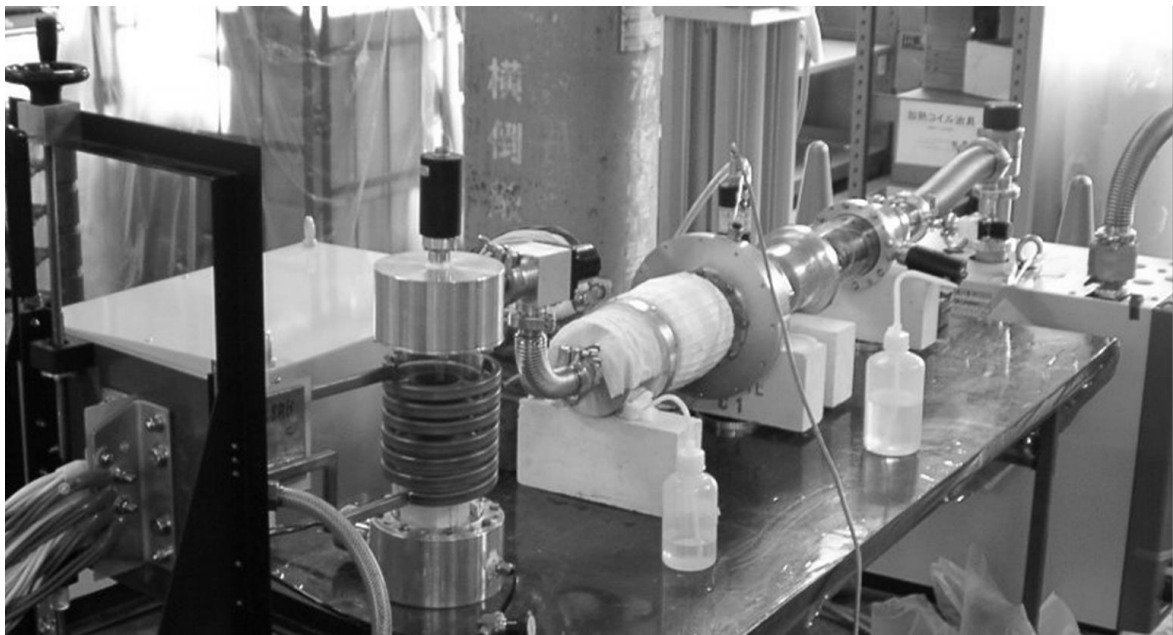


Figure 8. Experimental apparatus configuration diagram

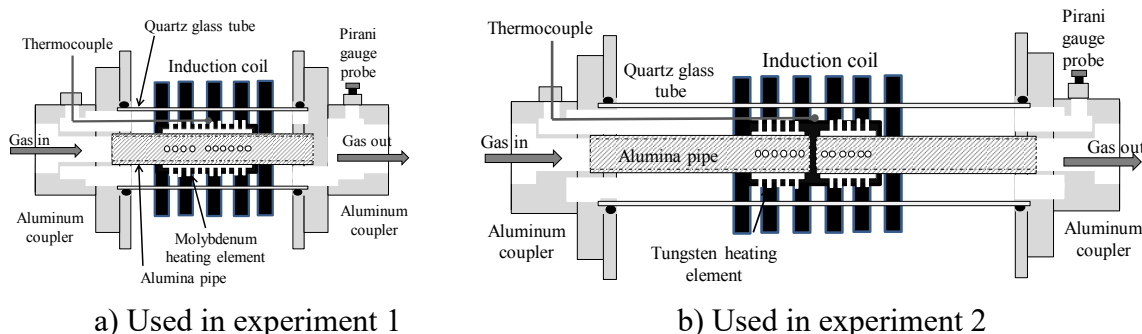


Figure 9. Internal structure of thermal decomposition part

4-2. 実験方法

4-2-1. 実験装置

Figure 8. に実験装置の構成図を示す。PCB 分解の工程は、図の左から右に進んでいく。

蒸発装置では、減圧状態において PCB を蒸発、気化させ、真空バルブを経て熱分解装置へ送る。アルミナ台座で保持した PCB 加熱用ステンレス製ルツボを 30 [kW], 30 [kHz] の高周波加熱用のインバータ電源を用いて加熱する。蒸発部の減圧は、蒸発チャンバに直接真空ポンプは接続せず、真空バルブ A 越しに熱分解部とともに減圧する。PCB を蒸発部に入れた状態で減圧するとわずかではあるが常温で気化し、それが外部に排出される危険があるためである。蒸発部に PCB を入れ密封したのち、N₂ ガスを流すことでチャンバ内の酸素を追い出す。熱分解装置では、蒸発装置で発生した気体 PCB を流し込み、1,400 [°C] に加熱した発熱体の内部の隙間を通すことで、PCB を熱分解させる。発熱体の加熱には、高周波加熱用のインバータ電源 (50 [kW], 10 [kHz]) を用いた。

Figure 9. に熱分解チャンバの内部構造を示す。熱分解装置の出口付近が高温になり過ぎないように水冷の冷却機構 (水冷式アルミカップラ) を設けた。後述する実験 1 と 2 では、使用した熱分解チャンバの構造が異なる。Figure 9. (a) では、気化した PCB は、モリブデン発熱体の隙間を 1 度だけ通過するが、Figure 9. (b) では、アルミナ管が中央で割れており、気化させた PCB が、左側のアルミナ管を通じてタングステン発熱体内側まで送られ、アルミナ管の小穴から排出された後、発熱体の隙間を通過し発熱体外側に放出される。その後、再度発熱体の隙間を通過し、右側のアルミナ管の小穴を通して排出される。この構造により PCB はタングステン発熱体の隙間を 2 回通過することになり、PCB ガスの流量を上げても、熱分解が不十分とはならないようにした。

発熱体を包む石英ガラス管の直径は、いずれも 100 [mm] である。

吸着部は、石英ガラスチャンバの中に吸着材を充填し、熱分解装置を通過し

Table 10. Experiment procedure

実験番号	実験内容		処理量[g]	測定項目	
	吸着剤	試験材料		PCB	ダイオキシン類
実験 1	活性炭	KC-400	0.1	○	—
実験 2	XAD	コンデンサ PCB 絶縁油	100	○	○
	樹脂	コンデンサ PCB 絶縁油	100	○	—

てなお未分解の PCB，若しくはわずかな酸素と反応し生成されたダイオキシン類を吸着させ，それを実験終了後に取り出し全量を分析機関にて PCB 及びダイオキシン類の残留状況を調べた。吸着材は，実験 1 においては吸着材として一般的であり，PCB 処理施設においても施設外への排気には必ず通す事となっている活性炭（比表面積 700～[m²/g]）を用いた。しかし，当時 PCB の処理技術について評価検討を行っていた「PCB 混入機器等処理推進調査検討委員会」のヒアリングにて，活性炭は，吸着性能は良いが分析の際に抽出しづらく，さらに，未分解物由来の物なのか活性炭由来の物なのかが分かりにくい事がある，この様な実験においては不向きであるとの指摘を受けた。そこで，実験 2 では委員会の指摘に従って抽出しやすい XAD 樹脂（XAD-2:比表面積 300 [m²/g]）を用いた。

減圧に用いた真空ポンプは，PCB の気化及び分解によって発生する大量のガスを効率よく排気させるため排気量 7,000[L/min]（N₂ 換算）のメカニカルブースタポンプ（耐塩素型）を使用した。

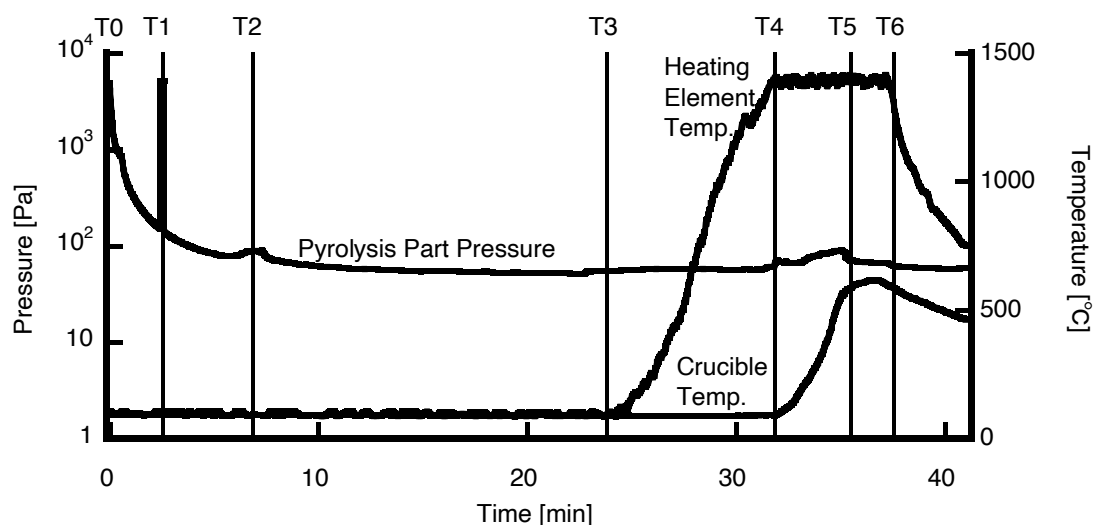
4-2-2. 実験手順

Table 10. に，実施した実験の概要を示す。実験 1 では PCB 試薬（KC-400）を用い，実験 2 では使用済コンデンサから抜油した PCB をサンプルとして使用した。処理量は，実験 1，2 で，それぞれ 0.1 [g]，100 [g] とした。再現性を見るため実験 2 は 2 回行なった。実験 2 の 1 回目ではダイオキシン類の分析も行った。PCB 及びダイオキシン類の分析は，実験後，吸着材を分析機関にて分析して行った。

4-3. 実験結果及び考察

4-3-1. 実験 1：試薬を用いた熱分解実験

Figure 10. に，蒸発装置内のルツボ温度の時間的変化，及び，熱分解装置内気圧と発熱体温度の時間的変化を示す。



T1: Vacuum gauge output check	T4: Evaporation part heating start
T2: Pipe deposition	T5: Evaporation part heating end
T3: Thermal decomposition heating start	T6: Thermal decomposition part heating end

Figure 10. Temporal change in pressure and temperature in Experiment 1

蒸発装置内のルツボに、PCB 試薬(KC-400) 0.1[g]を入れ、T0 で、バルブ A 及び B を開け真空ポンプで減圧を開始した。T1 で、ピラニゲージ、レコーダの接続確認を行ない圧力信号にノイズが記録された。真空度が高くなってきた T2 で圧力の若干の上昇が観測された。これは、何らかの残留物があった為と考えられるが、真空度はすぐに回復した。T3 まで真空引きを続けることで、熱分解装置内の圧力は 51 [Pa]と十分に低くなり、熱分解装置の発熱体の加熱を開始した。発熱体の昇温はシステム全体の様子を見ながらマニュアル操作で慎重に行い、約 7 分後の T4 で、発熱体温度が目標の 1,400 [°C] となったところで、温調器による温度コントロールに切り替え 1,400 [°C] を保持した。それと同時に蒸発装置の PCB 入りのルツボの加熱を開始した。ルツボの加熱開始に伴い熱分解装置内の気圧は若干上昇した。ルツボの加熱開始から約 6 分後に蒸発装置内部の温度が 600 [°C] を超え、ルツボ内の PCB は全て蒸発したと考えられるので、その時点 (T5) で蒸発装置の加熱を停止した。それに続き、T6 で、熱分解装置の加熱を停止した。その後、自然冷却を行い常温まで下がったところで真空ポンプを停止した。実験装置内部に窒素ガスを注入し、吸着剤の活性炭を回収、分析センターにてガスクロマトグラフによる PCB の含有分析を行った。分析結果を Table 11. に示す。活性炭の PCB 含有量は、0.2 [ppm] と極僅かであった。PCB は、1,400[°C]に加熱した発熱体の隙間を通過することで分解、無害化されたと考えられる。

Table 11. Detection of undecomposed matter and decomposition rate

		Experiment 1	Experiment 2	
			1st	2nd
Evaporation volume [g]		0.1	80	30
Evaporation time [min]		6	36	29
Detection item	PCBs	0.2 [ppm]	0.038 [mg]	0.016 [mg]
	Dioxins	—	270 [pg-TEQ]	—
decomposition rate [%]		99.99998	99.9999491	99.9999436

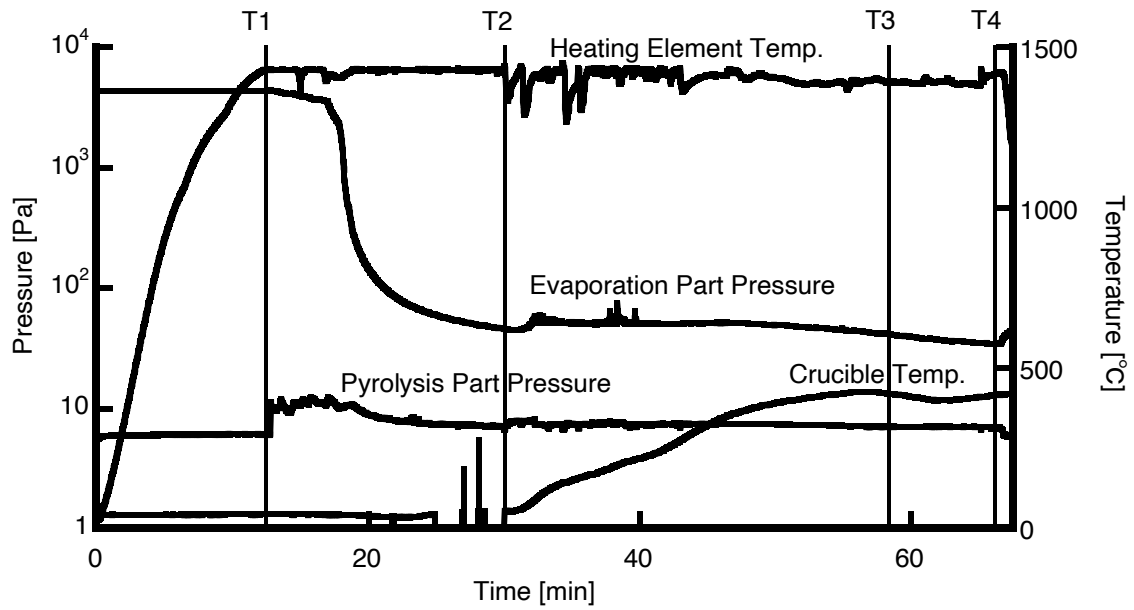
実験 1 PCB 分析：(財) 日本食品分析センター

実験 2 PCB 分析：(株)日新環境調査センター
 ダイオキシン類分析：東邦化研(株)

4-3-2. 実験 2：高圧コンデンサより抜油した PCB の熱分解実験

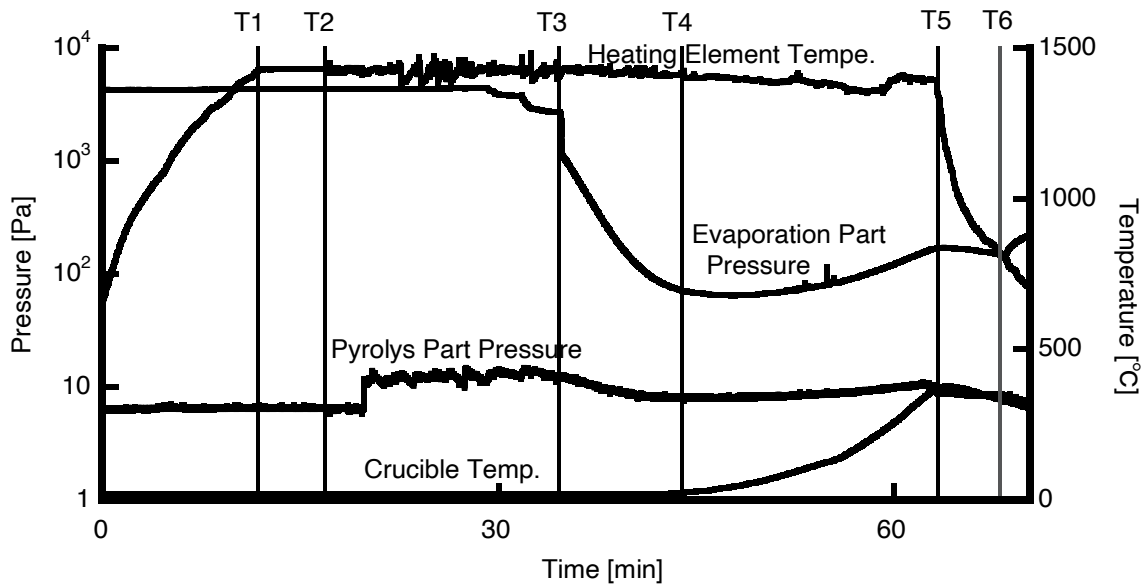
製品に使われていた PCB の処理実験を行う為、6,600 [V], 30 [A] 高圧コンデンサ (帝国コンデンサ製作所) から抜油した PCB 油を用いて、実験 1 と同様、熱分解実験を行った。再現性を確認する為に実験は 2 回行った。実験 2 では、発熱体の耐熱性を高める為、Figure 9. (b) に示す構造に変更し、発熱体の素材もモリブデンからタングステンに変更した。

1 回目、2 回目の実験における蒸発装置内と熱分解装置内のそれぞれの温度と圧力の変化を Figure 11. に示す。Figure 11. (a) には、1 回目の実験における、蒸発装置と熱分解装置内の圧力、及び、温度の時間的変化を示す。実験 1 では、蒸発装置内の圧力は観測しなかったが、実験 2 では、蒸発装置内の圧力も測定した。蒸発用ルツボにコンデンサより抜油した PCB 100 [g] を入れた後、バルブ A を閉じた状態でバルブ B を開き、真空ポンプを作動させ熱分解装置を減圧した。熱分解装置内が 6 [Pa] まで減圧した段階で、発熱体の加熱を開始した。Figure 11. (a) に、発熱体加熱開始以降の、各測定点の圧力と温度の時間的変化を示した。発熱体は、マニュアル操作で加熱を行い、10 分程で 1,400 [°C] に到達した (T1)。1,400 [°C] 到達後、温調器により 1,400 [°C] を保持し、真空バルブ A を開き、蒸発装置内の減圧も開始した。この際、真空バルブを急激に開くと、大気圧のままの蒸発装置から一気に熱分解装置に空気が流れ込んで装置が損傷する可能性があるため、バルブ A は少し開いてまた閉じて、といった操作を繰り返し行い、徐々に気圧を下げていった。常温で気化する PCB も、発熱体が既に加熱されている為に熱分解され、未分解の PCB を外部に放出することは避けられる。バルブ A が全開状態で蒸発装置内部が十分に減圧されたのを確認したのち、T2 より蒸発装置の加熱を開始した。これにより、PCB の熱分解処理が進んで行くが、蒸発装置の加熱開始から約 36 分後 (T3) に蒸発装置の圧力が蒸発装置加熱開始時 (T2) の圧力を下回ったので、蒸発部の加



T1: Reaching thermal decomposition part 1400 [°C]
 Start evaporation part depressurization
 T2: Evaporation part heating start T3: Evaporation part heating end
 T4: Thermal decomposition part heating end

a) Capacitor PCB oil thermal decomposition experiment 1st



T1: Reaching thermal decomposition part 1400 [°C]
 T2: Starting valve A opening / closing operation
 T3: Valve A fully open
 T4: Evaporation part heating start
 T5: Thermal decomposition part error stop, evaporation part heating end
 T6: Valve A closure

b) Capacitor PCB oil thermal decomposition experiment 2nd

Figure 11. Temporal change in pressure and temperature in Experiment 2

熱を停止した。その約 9 分後 (T4) に熱分解装置内の発熱体の温度保持を停止し、自然冷却を行い、常温に戻ったところで真空ポンプを停止し、実験装置内部へ窒素ガスを注入し、実験を終了した。吸着剤の XAD 樹脂を回収し、分析センターにて、PCB ((株)日新環境調査センター) 及びダイオキシン類 (東邦化研(株)) の含有分析を行った。結果は Table 11. のとおり、未分解の PCB が 0.038 [mg]、ダイオキシン類が 270 [pg-TEQ] であった。

Figure 11. (b) に、2 回目の実験における、蒸発装置と熱分解装置内の気圧、及び、温度の時間的变化を示す。2 回目の実験においても、蒸発装置内のルツボに絶縁油 100[g]を入れた後、バルブ A を閉じた状態でバルブ B を開き、真空ポンプを作動して減圧させ、実験を開始した。熱分解装置の減圧が完了した後、10 分程かけて 1,400 [°C] まで熱分解装置の発熱体をマニュアルで加熱した。熱分解装置の 1,400 [°C] 到達 (T1) 後は温調器により 1,400 [°C] を保持した。1,400 [°C] 到達後、T2 からバルブ A の開閉を繰り返し、T3 からバルブ A を全開として蒸発装置内を減圧した。バルブ A が全開状態で蒸発装置内部が十分に減圧されたのを確認し蒸発装置の加熱を開始 (T4) した。ここまでは 1 回目の実験とほぼ同様な手順であったが、蒸発装置の加熱開始から約 29 分後

(T5)、熱分解装置の高周波電源が、インバータエラーのトラブルを起こして緊急停止した。予期していなかった事態が発生し、すぐさま蒸発装置の加熱を中止したものの、バルブ A はその時点では開放の状態で置かれたままとなった。約 6 分後の T6 で、ようやくバルブ A を閉鎖し、未分解の PCB が後段に流れ出るのを防ぐことにした。その後、自然冷却を行って常温に戻ったところで真空ポンプの停止と実験装置内部を窒素ガスで置換し、吸着剤の XAD 樹脂を回収して分析センター ((株)日新環境調査センター) に持ち込み、PCB の含有分析を行った。

それぞれの実験における蒸発時間と未分解 PCB 及びダイオキシン類の検出結果と分解率を Table 11. に示す。ダイオキシン類の分析は、実験 2 の 1 回目のみで実施した。

実験 1, 2 の未分解 PCB の検出結果からそれぞれの分解率 k を求めた。実験 1 では 0.1 [g] の PCB を 6 分間で蒸発させ、未分解物が 0.2 [ppm] 検出されたことから、分解率 k_1 は

$$\begin{aligned} k_1 &= (1-0.2 \text{ [ppm]}) \times 100[\%] \\ &= 99.99998 [\%] \end{aligned} \quad \dots(5)$$

実験 2 の 1 回目は 100[g]の PCB をルツボに入れ、36 分間で蒸発させ、ルツボ内の PCB はほぼすべて蒸発したものの蒸発チャンバ内の壁面と底面に PCB

が残留しているのが確認された。そこで、残留 PCB をアルコールで洗浄し PCB の残留量を測定した。その結果、20 [g]の残留が観測された。取り切れなかった PCB も否定はできないが、多くとも 21 [g]であったと考えられる。実験 2 に用いた PCB の濃度は Table 12. に示す様に濃度 94.6 [%]である。また残った PCB は回収し PCB 濃度を測定したところ、93 [%]（重量濃度）であった。この事から PCB 油に含まれる PCB 以外の成分は PCB より若干揮発しにくいと考えられる。しかしながら具体的な成分の分析を行わなかったため、ここでは PCB 油（94.6 [%]）が 79 [g]蒸発したと考え、未分解物として検出された PCB 量が 0.038 [mg]であったことから、熱分解処理による分解率 k_{2-1} は

$$\begin{aligned} k_{2-1} &= (1 - 0.038 / (79,000 \times 0.946)) \times 100 \\ &= 99.9999491 [\%] \end{aligned} \quad \dots(6)$$

2 回目は 100 [g] の PCB をルツボに入れ、29 分間で蒸発させ、70 [g] がルツボ及び蒸発チャンバ内に残った。30 [g] が蒸発し熱分解処理されたと考えられ、未分解物として検出された PCB 量が 0.016 [mg] であったことから、分解率 k_{2-2} は、以下のようになった。

$$\begin{aligned} k_{2-2} &= (1 - 0.016 / (30,000 \times 0.946)) \times 100 \\ &= 99.9999436 [\%] \end{aligned} \quad \dots(7)$$

実験 2 の 2 回目の実験で分解率が低いのは、熱分解装置の加熱の緊急停止時にバルブ A を直ぐに閉鎖しなかったため、未分解 PCB が多く後段に流れた事が原因と見ている。2 回目の分解率でも実験 1 と同様に 99.9999 [%] 以上の分解率を示しているため実用化に当たっては十分な値であるが、トラブルに対するセーフティ機能の充実が必要と考えられる。

4-3-3. 緊急停止後の処理

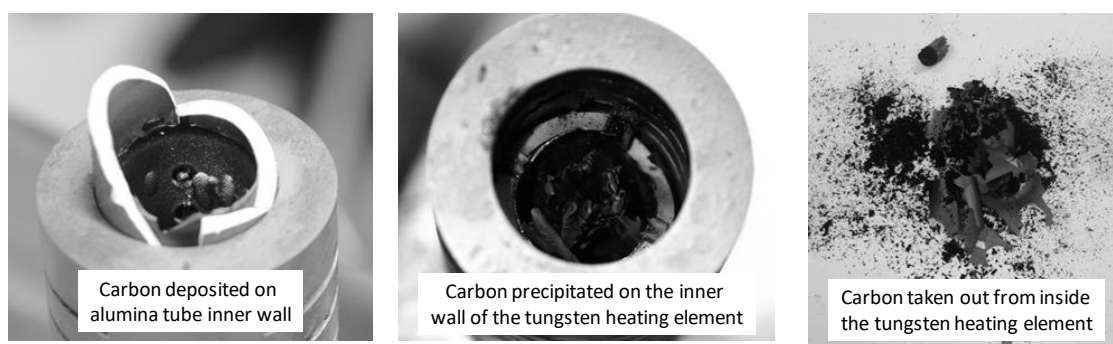
実験 2 の 2 回目において、インバータエラーにより熱分解装置の加熱が緊急停止し、実験が中断した。その後の処理はエラーによる加熱停止後、バルブ A を閉鎖して PCB の気化ガスがこれ以上後段に流れ込むのを防ぎ、その上で装置全体を自然冷却した。

常温に戻した後、蒸発装置内部を窒素ガスで大気圧まで戻し、まだ蒸発装置のルツボに残っていた PCB、約 70 [g] を回収した。熱分解装置を含むバルブ A の後段は、自然冷却中も真空ポンプによる減圧を続け、未分解の PCB は XAD 吸着材に吸着させ、分析試験に持ち込んだ。分析の結果は Table 11. の実験 2 の

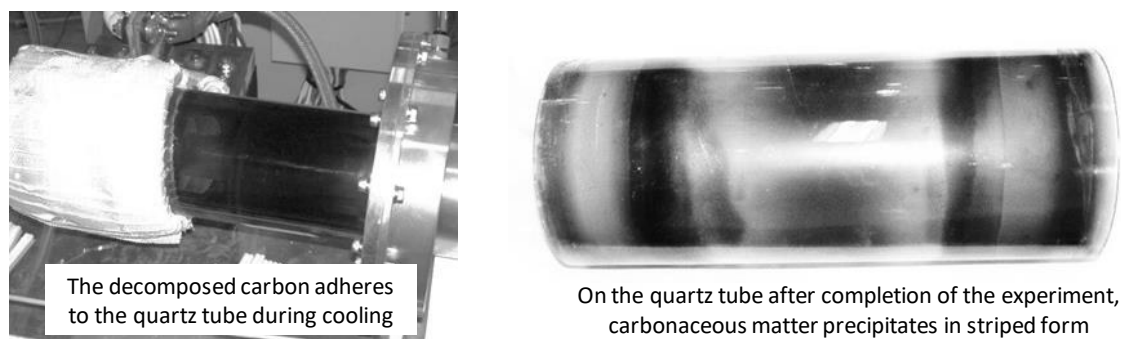
2 回目に示す通りとなり、PCB 蒸発量は少ないが、未分解で後段に流れた PCB の割合は、インバータエラーのトラブルにも関わらず大きくは悪化しなかった。

4-3-4. 炭素の析出

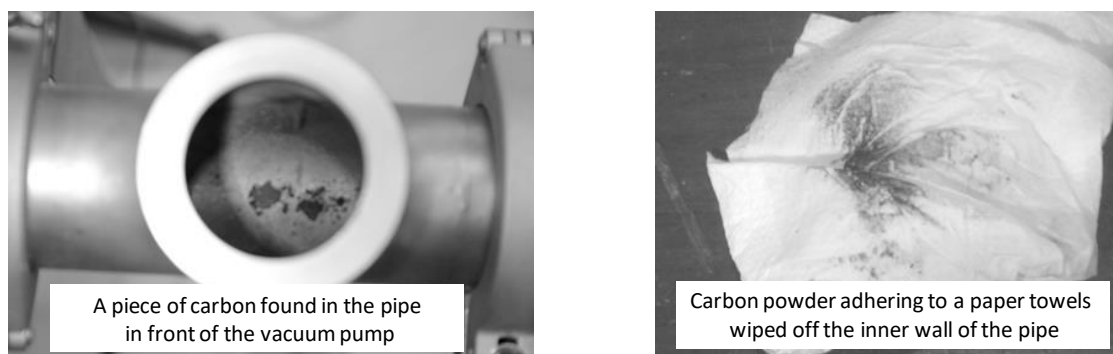
PCB は熱分解され、炭素、炭化水素、塩素、塩化水素、水素等になる。このうち炭素は、熱分解装置の発熱体内部や石英ガラス管、そして後段の配管内と広範囲に析出する。Figure 12. (a) に発熱体内部、Figure 12. (b) に石英ガラス管、そして Figure 12. (c) に後段での析出の様子を示す。Figure 12. (a) の左側の



(a) Carbon precipitated inside the heating element



(b) Carbon precipitated inside quartz glass tube



(c) Carbon deposited on the rear pipe

Figure 12. Precipitated carbon

写真は、アルミナ管を割ってアルミナ管内部の析出の様子を観察したものである。約 0.5 [mm] 厚の炭素析出が観測された。発熱体への導入時点で既に PCB の分解が始まっていることが見て取れる。中央の写真は、タングステン発熱体内部を覗き込んだ写真であり、右の写真はタングステン発熱体より析出した炭素を掻き出した欠片である。Figure 12. (b)の左の写真は、処理実験終了後の自然冷却時に石英ガラス管部分を撮影したものである。ガラス管内に炭素が張り付き内部を黒く曇らせている様子が見られる。右の写真は、実験終了後に取り外したガラス管を撮影したもので、ガラス管内壁に縞状に炭素が析出している様子が見られた。縞状に析出する原因は、ガラス表面の温度分布と関係があると考えられる。Figure 12. (c)に、吸着部直後の配管の析出炭素の様子を示す。さらに後段側の真空ポンプに繋がるフレキシブル配管内壁にも微細な粒子状の炭素が付着しており、ペーパータオルで内壁を拭くと炭素の粉末が拭き取れた。

この様に分解した炭素は各所で析出するが、特に発熱体内部に析出するとその流路を狭め処理量の低下に繋がる。発熱体の形状を含めた発熱体内部での析出防止と流路確保が今後の課題である。

また、アルミナ管や石英管、配管に析出したこの炭化物は真空蒸着の様に膜状に析出し、活性炭の様な多孔質では無かったので、未分解の PCB が吸着されるとは考えにくく、今回はこの析出した炭化物については PCB 及びダイオキシン類の測定をしていない。しかしながら、今後 PCB の処理量を増やしていくにつれて析出される炭化物の量も増える事が予想される。その場合には析出した炭化物を排出するにあたり環境基準を満たす事が必須となるので、これらについても PCB 及びダイオキシン類の測定は必要になると考える。

4-3-5. 発熱体内部の滞留時間

本実験における発熱体内部の滞留時間は内部の圧力を測定する手段が無かったので、実験 2 の 1 回目において、発熱体内部の圧力が 1,000 [Pa] 以下での熱分解時間を試算する事とした。圧力 P で 80 [g] の PCB がすべて気化し、1,400 [°C] に加熱された時に占める総体積 V は、 $V=nRT/P$ で求める事ができる。ここで問題になるのが PCB の分子量である。PCB は理論上 209 種類もの異性体があるとされ、結合する塩素数が 1~10 の 10 種類に分類されている。最も小さい塩素数 1 の PCB の分子量が、188.644 であるのに対し、10 個の塩素をもつ PCB の分子量は、498.65 となっている。10 種類の各 PCB の割合は製品、使用状況により異なる。実験に用いる PCB の成分を Table 12. に示す。Table 12. では各塩素数の PCB について個々の物質質量 n_s [mol] を次の様に求めた。

Table 12. Component of PCB used in Experiment 2

Chlorine number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration [%]	0.2	0.8	16	56	19	1.6	0.4	0.2	0.2	0.2
Molecular weight	188.644	223.1	257.5343	291.979	326.42	360.9	395.31	429.76	464.2049	498.65
Weight M [g]	0.16	0.64	12.8	44.8	15.2	1.28	0.32	0.16	0.16	0.16
Amount of substance n_s [mol]	0.00085	0.003	0.0497021	0.15344	0.0466	0.004	0.0008	0.00037	0.000345	0.0003
Volume at pressure P V_s [m ³]	11.798/P	39.907/P	691.385/P	2134.375/P	647.748/P	49.341/P	11.260/P	5.179/P	4.795/P	4.463/P

$$n_s[\text{mol}] = 80 [\text{g}] \times \text{濃度} [\%] / \text{分子量} \quad \dots(8)$$

この結果から、圧力 P[Pa]における個々の体積 $V_s[\text{m}^3]$ は、 $V_s = n_s RT/P$ から求められ、Table 12.の圧力 P[Pa]における体積 V_s の合計 $V [\text{m}^3]$ は $3,600.25/P [\text{m}^3]$ となる。蒸発装置を繋ぐバルブ A を開いてから蒸発を終えて閉じるまでの間の時間、つまり、蒸発装置から熱分解装置に PCB が流れる時間 t は約 45 分間であるので、PCB 気化ガスの流速は実際には不均一であると考えられるが現時点で測定手段が無いので、均一に流れたと仮定すると、PCB 気化ガスの流速 $v [\text{m}^3/\text{s}]$ は、

$$\begin{aligned} v &= V / t \\ &= 3,600.25 / (P \cdot 45 \times 60) \\ &= 1.333 / P [\text{m}^3/\text{s}] \end{aligned} \quad \dots(9)$$

と求められる。発熱体の通過時間は発熱体の内部容積 $V_H [\text{m}^3]$ とガスの流速 v より求められ、発熱体の内部空間は直径 39 [mm]、長さ 120 [mm] の大きさを持つ事から、発熱体内部を通過するのに要する時間 $t_H [\text{s}]$ は、

$$\begin{aligned} t_H &= V_H / v \\ &= (0.0039/2) 2\pi \times 0.12 / (1.333/P) \\ &= 0.0001075 P [\text{s}] \end{aligned} \quad \dots(10)$$

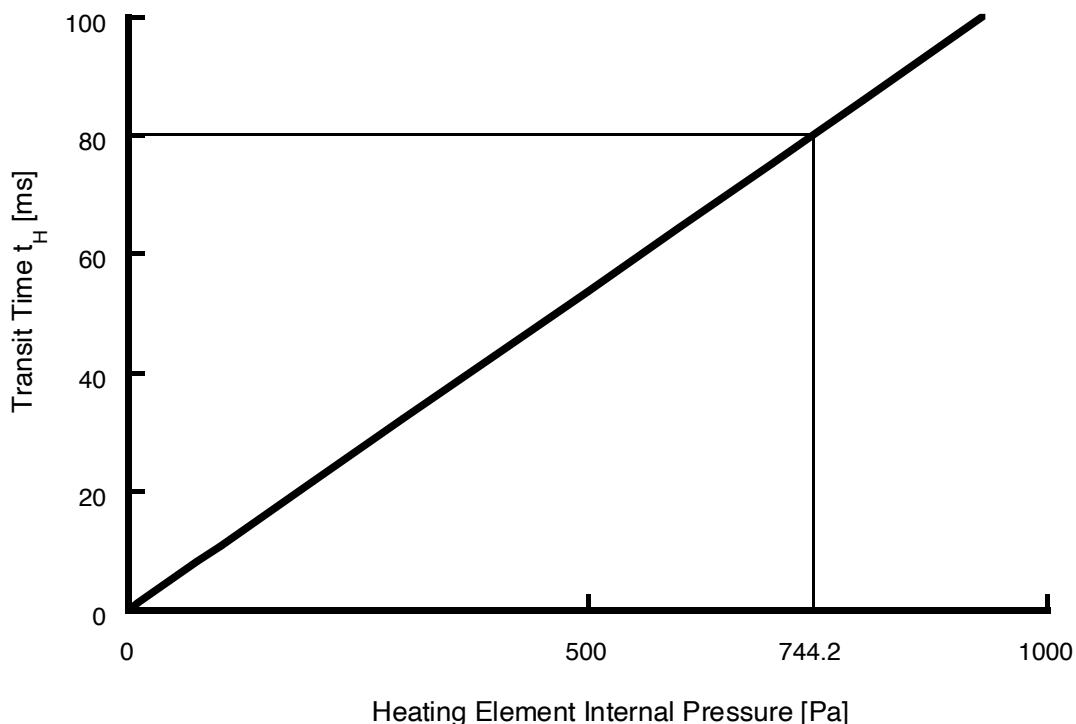


Figure 13. Pressure dependence of heating element passage time

となる。これを表したものが Figure 13. である。4-1-2. で求めた 80 [ms] に当たる圧力は 744.2 [Pa] となる。

今回の実験では PCB の熱分解の可能性を探ることを第一の目的としていた為、発熱体内部の圧力並びに熱分解装置の入り口の温度と圧力を計測していなかった。その為、数百 [°C] で気化してきた PCB のガスが何 [°C] で、どの程度の圧力で発熱体の内部に流入したかのデータが存在しない。しかしながら、Table 11. に示した未分解物の少なさ、4-3-4. で示したように各所で炭素の析出が見られた事から分解に至る圧力と温度は得られているものと考えられる。

4-3-6. 理想とする処理量と発熱体容積

この実験から得られた結果から理想とする処理量と発熱体内部の容積を算出してみる。M [g] の PCB (KC-400 相当) を 1 時間で分解処理が可能な熱分解装置の発熱体内部容積を考える。製品としての KC-400 の成分割合は Table 13. に示した通りであり、圧力 P, 温度 1,400 [°C] における PCB ガスの総体積 V_0 は、

$$V_0 = 49.40376M/P \text{ [m}^3\text{]} \quad \dots(11)$$

Table 13. Component of Kanekrol 400 (KC-400)

Chlorine number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration [%]	0	3	33	44	16	5	0	0	0	0
Molecular Weight	188.64	223.1	257.534	291.97	326.42	360.9	395.31	429.76	464.2049	498.65
Weight [g]	0	0.03M	0.33M	0.44M	0.16M	0.05M	0	0	0	0
Mole [mol]	0	0.000135M	0.0012814M	0.00151M	0.0005M	0.0001386M	0	0	0	0
Volume at pressure P V_s [m ³]	0	1.8706M/P	17.82476M/P	20.9626M/P	6.81839M/P	1.9274M/P	0	0	0	0

となる。これを1時間で流す時の流速 v は、

$$\begin{aligned}
 v &= V_0 / t \\
 &= 49.40376M / 3,600P \\
 &= 0.013723M / P \text{ [m}^3/\text{s]} \quad \dots(12)
 \end{aligned}$$

となり、この速度 v で発熱体内部における滞留時間 t_s を要するときの発熱体内部の容積 V_H は、

$$\begin{aligned}
 V_H &= V_0 \cdot t_s \\
 &= 0.013723Mt / P \text{ [m}^3] \quad \dots(13)
 \end{aligned}$$

となる。処理量 M と発熱体内部の容積 V_H の関係を Figure 14. に示す。これによると例えば、1 [kg] の PCB を処理しようとした場合、発熱体内部の圧力を 500 [Pa] , 滞留時間 t_s を 80 [ms] となる様に発熱体内部の容積を確保しようとすると、(13)式を用いて、

$$\begin{aligned}
 V_H &= V_0 \cdot t_s \\
 &= 0.013723Mt / P \\
 &= 0.0021957 \text{ [m}^3] \quad (14)
 \end{aligned}$$

となる。内部の直径が 20 [cm] の円筒状の発熱体であるとする、その高さは 6.99 [cm] となる。この値は(2)式に基づいて算出した反応速度を用いて算出したものであり、実際の PCB の分解速度はさらに早いものと考えられる。その

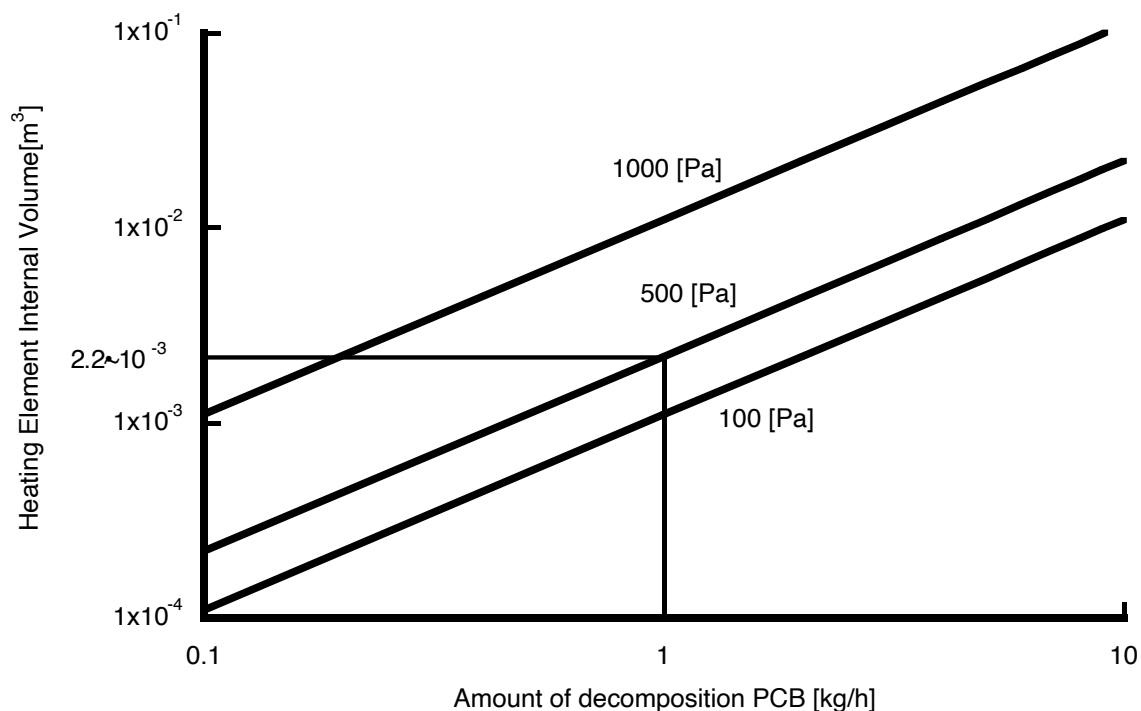


Figure 14. Relation between amount of decomposition PCBs and internal volume of heating element

為、この分解に必要なとされる発熱体内部の容積もさらに少ない容量で収まるものと考えられ、今後、分解速度と最適な発熱体内部容量の算定も必要な課題になると考える。

4-4. まとめ

PCB を分解処理する新方法として、減圧誘導加熱分解法を開発し、PCB の処理試験を実施した。減圧雰囲気において気化させた PCB 100 [g] を、高周波により 1,400 [°C] に加熱された発熱体内部を 30 分かけて通過させることで、PCB の分解率が 6-ナイン (99.9999 [%]) 以上を達成し、減圧誘導加熱分解法は PCB 処理に有効である事が明らかとなった。

今後は熱分解に必要な滞留時間を十分に確保できる容積を持った発熱体の構造の開発を行い、1 時間当たり数 [kg] の処理が可能なシステムを目指す。

第五章 PCB 汚染機器の無害化処理方法

5-1. PCB を含む電気機器の前処理と加熱方法

5-1-1. コンデンサ容器の前処理

本研究では、PCB を含む電気機器として東京都 23 区清掃組合が所有している蛍光灯用安定器を東京都より正式に譲り受けた安定器内の PCB 入り小型コンデンサを使用した。Figure 15. Before に前処理を行う前のコンデンサを示す。サイズは、 $60 \times 55 \times 25$ [mm] である。本研究では、PCB を含む電気機器への前処理は、基本的にドリルで破孔を開けるだけである。Figure 15. After の様にコンデンサの上部に 1 か所 $\phi 7.7$ [mm] (実験 1)，もしくは数カ所 $\phi 3.0$ [mm] (実験 2，Figure 19.)，ドリルで破孔し，コンデンサ内の絶縁紙に含浸している PCB を加熱により気化させ減圧によりコンデンサ外に吸い出せるようにした。破孔の際に生じた切り屑は，コンデンサ内部に落とし込んだ。今回の実験に使用したコンデンサは小型なので液状 PCB を容器から取り出す作業は行わなかったが，液状 PCB の容量が多く，容器を傾けただけで取り出すことができる場合は，液状 PCB はあらかじめ取り出した上で，容器の無害化処理をおこなう。取り出した液状の PCB は，前章のシステムにより分解処理を行い無害化する。

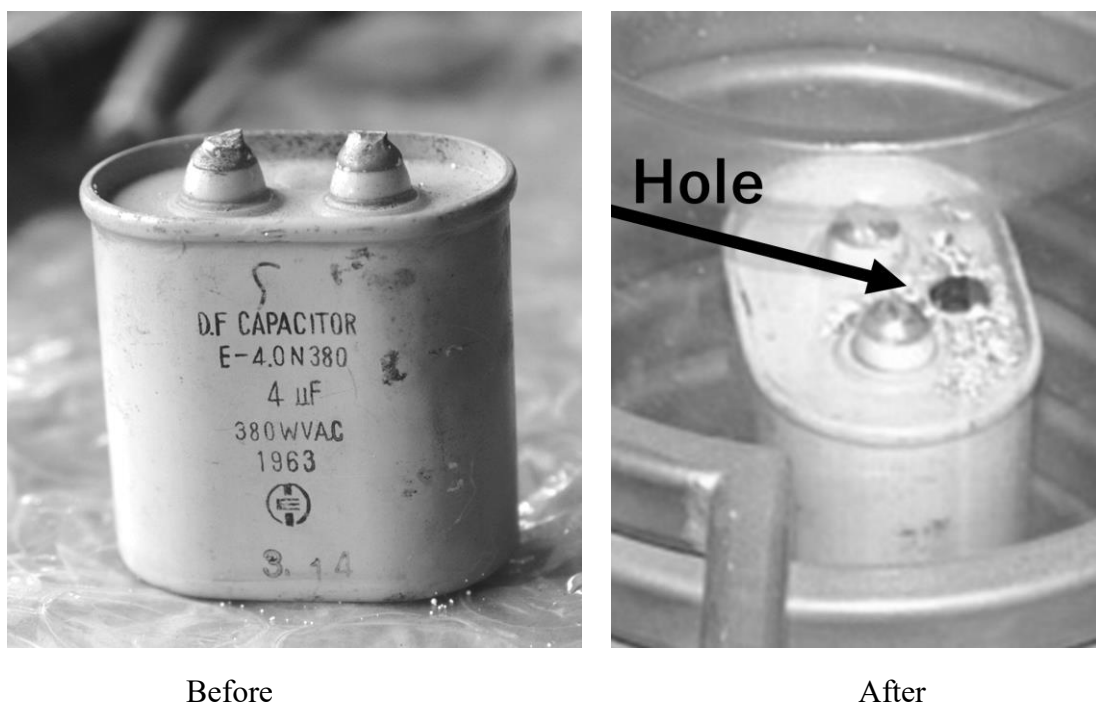


Figure 15. Capacitor for fluorescent light ballast

5-1-2. コンデンサ容器の加熱方法

孔が開けられたコンデンサを加熱する事で、PCB を気化させ、孔を通してコンデンサ外に吸い出す。無害化処理を施したい機器の容器は金属で出来ており、誘導過熱を行うことが可能である。誘導加熱は、遠赤外線照射による加熱と比較して、素早く昇温できるだけでなく、石英ガラスなどの密閉容器の外部に設置したコイルに電力を印可することで加熱を行うことができるため、気化した PCB を外部に出さないで処理を進めることができるのも、大きなメリットである。

誘導加熱を行うため、コンデンサを、 $\phi 100 \times 250$ [mm] の円筒形石英ガラス管の内部に設置し、石英管の上下をカプラにより密閉した。石英ガラス管の外周にコイルを巻いて、高周波電力を印加することで、コンデンサを誘導加熱し、コンデンサ内部の PCB を気化させ、次項で説明する熱分解部へ送る。コンデンサを加熱する際には、コイルに印加する高周波電源の供給電力をコントロールし、コンデンサの外壁温度が、 300 [°C] ~ 420 [°C]の間になるように調整した。加熱を開始したコンデンサは、最初、外縁の鉄板が発熱し、その後、徐々に内部も加熱され、液状 PCB は上部に開けられた破孔より蒸発し、コンデンサ内の絶縁紙は加熱により炭化していく。Figure 15. のコンデンサは、実験 1 の終了後、残留 PCB の全量分析を行うので分解せずにそのまま分析機関へ運び込んだ。その為、コンデンサ内部の様子を見ることはできなかったため、別



Figure 16. Inside a capacitor after the inductive heating treatment (reference)

のコンデンサを同様に加熱し内部を確認した。その様子を Figure 16. に示す。コンデンサ内は中心部まで加熱され、絶縁紙は炭化していた。浸み込んでいた PCB は殆ど気化していると考えられ、容器の抜油並びに容器の無害化処理が完了した状態を目視で観察できた。

コンデンサの加熱処理終了のタイミングは、全ての PCB の気化が完了すると発生するガスが無くなる為、さらにコンデンサの温度を上げてガラス管内の圧力が高くなるなくなるので、この時点をもって処理の終了とした。

5-2. 実験装置

Figure 17. に実験に用いた装置の概要を示す。装置は左側から、前章で説明した蒸発部、熱分解部、炭素吸着部、真空ポンプ、吸着部、オイルトラップで構成されている。

(1) 蒸発部 最下部にアルミ製のカプラがあり、これは石英管内を密封すると共に置換および真空破壊用の不活性ガスの供給部とした。

下部アルミカプラの上に立てた $\phi 100 \times 500$ [mm] の円筒形の石英ガラス管の内側に処理対象を据え付けるアルミナセラミックス製の台座を置き、その上に処理対象のコンデンサを設置した。石英管の外側には誘導加熱の為の銅製の誘導コイルを巻き、上部は減圧および気化ガスを後段に送る為の配管を固定し、石英管内を密封する為のアルミ製のカプラを据え付けた。この上部カプラにピラニ真空計を取り付け、蒸発部の内部圧力を測定した。

(2) 熱分解部 熱分解部の中心で $1,400$ [°C] を維持するタングステン発熱体は、左右2本のアルミナセラミックス製のガス導入管によって支えた。この左右のアルミナ管は、タングステン発熱体内部に PCB ガスを誘導する役目（左）と、分解ガスを後段に排出する役目（右）を担う。

タングステン発熱体表面中央には R-type の熱電対を取り付け、表面温度を計測と温調を行った。

これらガス流路を構成する部材は $\phi 100 \times 1,000$ [mm] の円筒形の石英ガラス管内部に収め、その石英ガラス管の外周の中央部に、タングステンの発熱体が隠れるように誘導加熱用の銅製コイルを巻いた。

石英ガラス管の両端はアルミ製のカプラで密封し、また、このカプラは高温の輻射熱から真空シール用の O リングを守る為に内部に循環水を流せる水冷式とした。

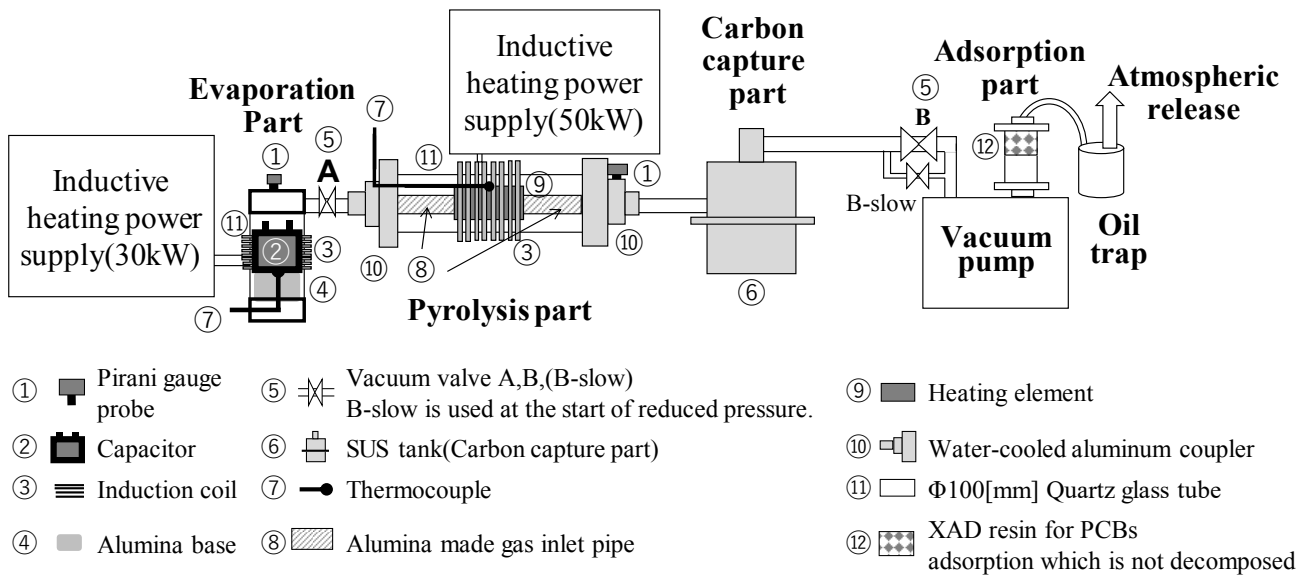


Figure 17. Experimental apparatus

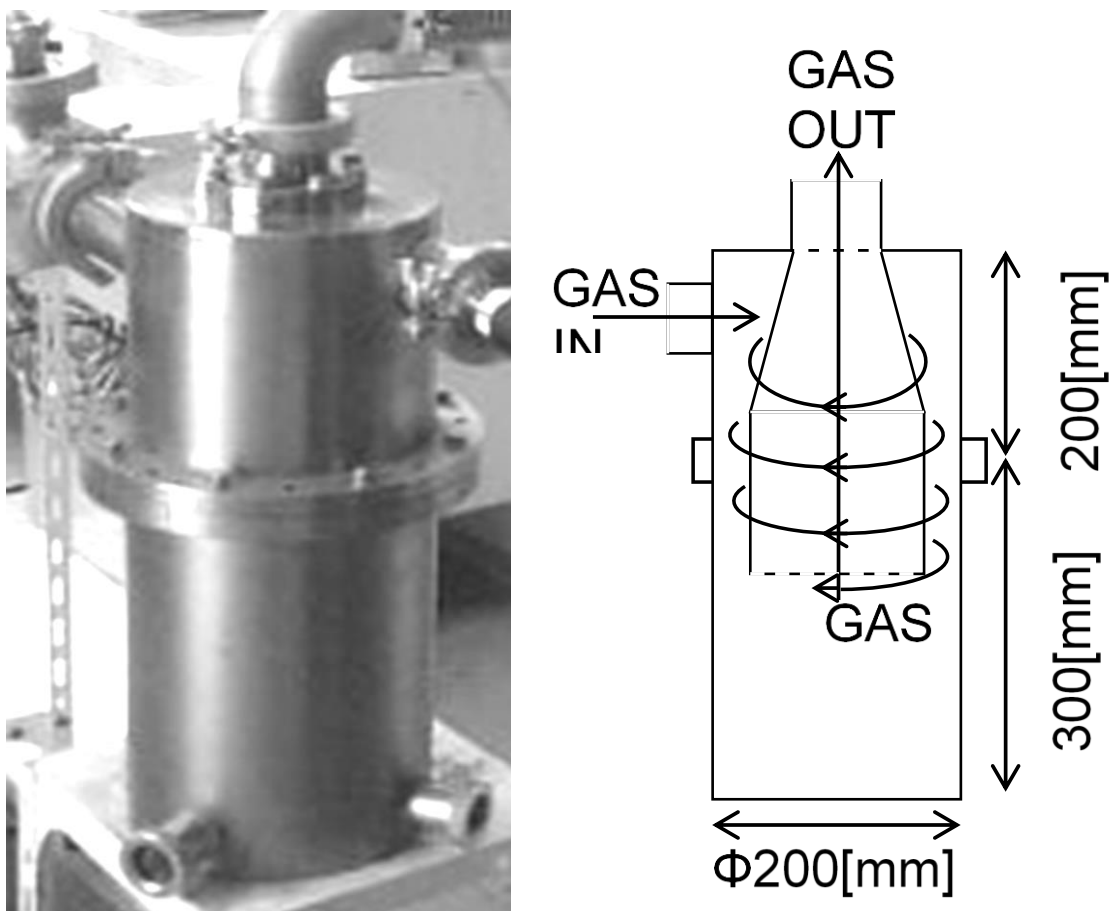


Figure 18. Carbon capture part

(3) 炭素回収部 Figure 18. に示す様に $\phi 200 \times 200$ [mm] と $\phi 200 \times 300$ [mm] の円筒形のステンレス容器を組み合わせた形状の炭素回収部は上部に釣り鐘状のステンレス製のガイドが取り付けられており、分解ガスが上部内壁を這うように導入されたガスが螺旋を描きながら下部タンクに向かい、円筒の中心上部より排気される構造となっている。この内壁にはニッケルメッキが施されており、このニッケルが触媒となり、導入されたガスに含まれる炭化水素化合物から水素が切り離されて、カーボンを下部タンク内壁に堆積させて回収する。

(4) 真空ポンプ 処理系内部を減圧する手段として 7,000 [L/min] の排気量を持つメカニカルブースタポンプ（耐塩素腐食仕様）を用いた。

(5) 吸着部 未分解 PCB の有無を調べるための吸着剤として XAD 樹脂を充てんした吸着部を設けた。

(6) オイルトラップ 最終段にオイルトラップを通してから、分解ガスの大気開放を行った。

5-3. 実験方法

5-3-1. 実験 1

蛍光灯安定器から PCB 入りコンデンサを取りはずし、コンデンサ上蓋にドリルにより 1 か所の破孔を開けた後、蒸発部内のセラミックス台座に据え付けた。その後、蒸発部の上部カプラ及びバルブ A につながる配管を取り付け、蒸発部下部のパーズ配管より窒素ガスを流して蒸発部内を窒素置換し、完了後に上部カプラにピラニ真空計を取り付けて密封した。

バルブ A を閉じた状態で真空ポンプを稼働し、熱分解部内までを減圧する。その後、熱分解部内の発熱体の加熱を開始する。加熱の開始時点から、蒸発部内のコンデンサ表面の熱電対による温度、蒸発部上部のピラニ真空計による蒸発部内の圧力、熱分解部内の発熱体の熱電対による温度、ピラニ真空計による熱分解部内の圧力を、それぞれデータロガーに記録する。発熱体の昇温はシステム全体の様子を見ながらマニュアル操作で慎重に行い、発熱体温度が PCB の熱分解温度である 1,400 [°C] となったところで、温調器による温度コントロールに切り替え 1,400 [°C] を保持する。その後、バルブ A を徐々に開き蒸発部の減圧を開始し、蒸発部内部の圧力が十分下がったところで PCB 入りコンデンサの加熱を開始した。コンデンサの加熱の終了のタイミングは、前項にて説明している通りである。

実験終了後、システム全体が常温まで冷却した後に、処理済みのコンデンサ並びにチャンバ内の付着物、吸着剤及びオイルトラップのオイルを分析機関へ送り、残留 PCB 及びダイオキシン類とオイルトラップのオイルに含まれる塩素イオン濃度の分析を行った。

5-3-2. 実験 2

実験 2 は、Figure 19. の様に、コンデンサに複数 (8 か所) の破孔を開けて行った。実験 2 は、PCB の分子構造の違いによる蒸発部における気化の割合の違いを調べることが目的であり、処理中の温度と圧力の変化は記録しなかった。コンデンサに開けた破孔から、処理前の液状 PCB をサンプリングし、処理後にコンデンサ内に残留した PCB の成分と比較を行った。PCB の成分分析は、分析機関で行った。

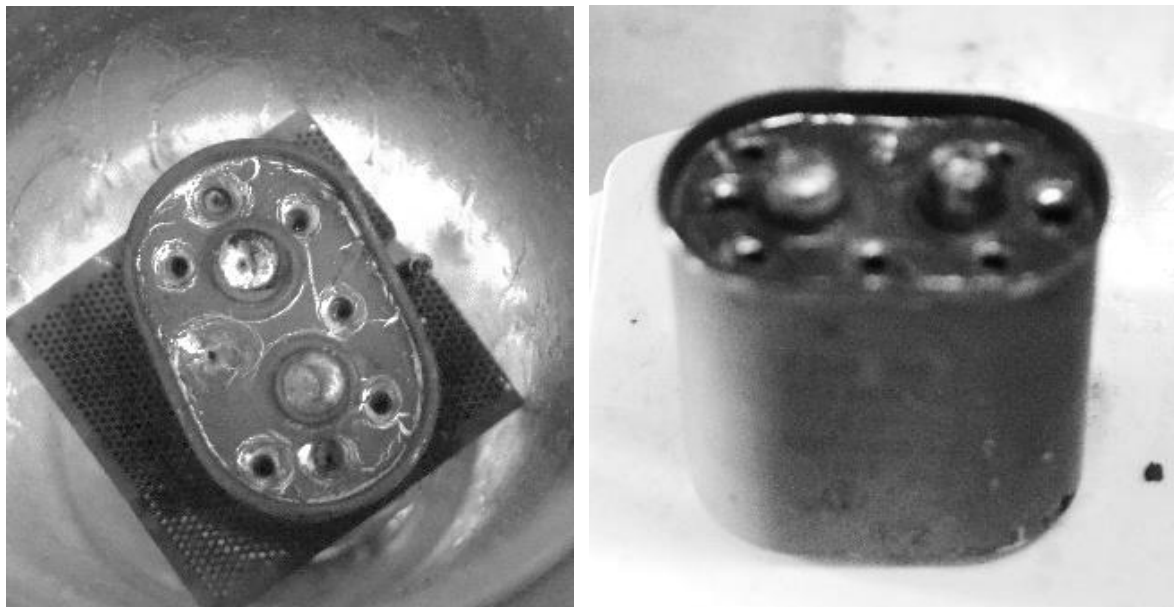


Figure 19. Capacitor with multiple holes.

5-4. 実験結果と考察

5-4-1. 実験 1

ドリルで1か所の穴を開けた PCB 入りコンデンサを蒸発部内の台座に据え置き、石英ガラス管内を窒素ガスで置換し、後段の熱分解部と接続した。熱分解部までの減圧を開始し、5 [Pa] 以下で安定したところで、熱分解部の発熱体の加熱を開始した。

発熱体の加熱の途中からデータロガーの記録を開始 (T0) した。蒸発部内の圧力とコンデンサの表面温度、熱分解部内の圧力と発熱体表面の温度の変化を Figure 20. に示す。

記録開始から 17 分後 (T1), 発熱体の温度が PCB の熱分解温度の 1,400 [°C] に到達した時点で、バルブ A を徐々に緩め、蒸発部内のガスを熱分解部に送り、蒸発部を減圧していった。

23 分後 (T2) には、蒸発部の減圧の勢いが収まってきたのでバルブ A を全開放した。

32 分後 (T3) から蒸発部内のコンデンサの誘導加熱を開始し、PCB の蒸発を開始させた。蒸発部の温度と圧力、熱分解部の温度と圧力を見ながら、蒸発部内のコンデンサの誘導加熱をマニュアルでコントロールし、徐々に蒸発部の温度を上げ、コンデンサ内の PCB の気化を進めた。この際、コンデンサの温度を測定している温度計とデータロガーの接続が切れていた為、コンデンサの温度がデータロガーには記録されず、計測開始から 61 分後 (T4) にそれに気づ

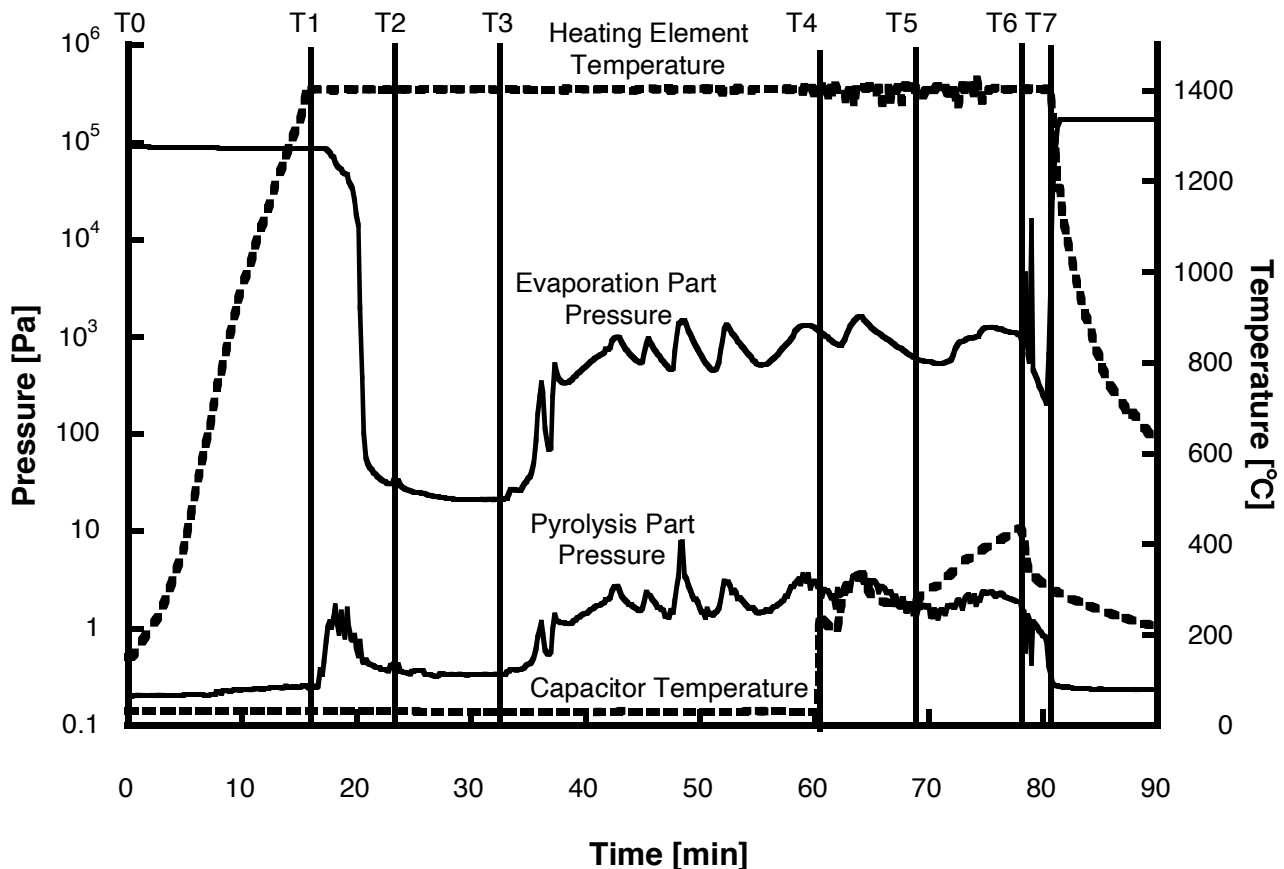


Figure 20. Temporal change in pressure and temperature of evaporation part and pyrolysis part

き、配線をつないでデータロガーに記録されるようにした。その為、T4まで蒸発部の温度の記録は失われているが、目視による温度コントロールを行っており、蒸発部の温度は、T4時点の230 [°C]まで、徐々に上がっていった。

加熱されたコンデンサは Figure 21. に示す様に内部の PCB が沸騰し、気化して後段の熱分解部へと流れていった。

蒸発部の温度コントロールは、蒸発部の圧力が高くなり過ぎないように徐々に昇温した。

T4からT5にかけて、蒸発部の圧力の上昇が大きかったため、蒸発部の温度を低下させ、蒸発部の圧力を調整していることが、図から見て取れる。T5になり、蒸発部の圧力も落ち着いたため、再び蒸発部の温度を上昇させて行った。78分後(T6)には、蒸発部の温度、すなわち、コンデンサの底面温度が大気圧における PCB の沸点である 420 [°C] を越えたため、コンデンサ内の PCB の気化は完了したと判断し、コンデンサの加熱を終了させた。

記録開始から 81 分後 (T7) において、蒸発部、熱分解部ともに減圧傾向が確認できたため熱分解部の加熱を終了すると共に、バルブ A を閉じ、これによ

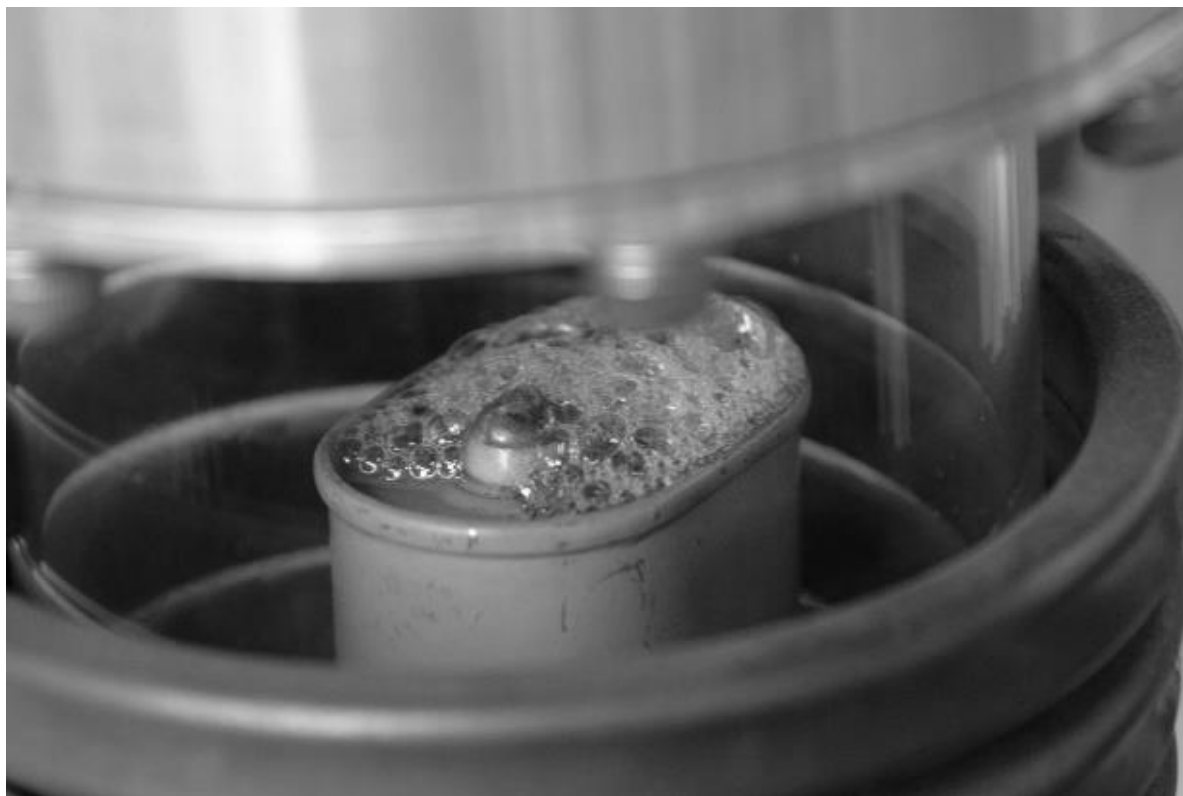


Figure 21. Evaporation PCBs

Table 14. Analysis results of PCBs , Dioxins and Chlorine ion

	PCBs (GC-ECD)	Dioxins (Ah-immunoassay)
Inside the capacitor	1.9 [mg]	39,000 [pg-DEQ]
Deposits in the quartz tube	130 [mg]	13,000 [pg-DEQ]
Adsorbent (XAD resin)	0.31 [mg]	No detect (Lower limit 800 [pg-DEQ])
Oil trap	0.008 [mg]	No detect (Lower limit 8,000 [pg-DEQ])
Chlorine ion content in oil trap		200[mg]

分析：(株)日新環境調査センター

り蒸発部の気圧は急に高くなった。

記録開始から 90 分後に記録を終了し、減圧を停止して処理の完了とした。

冷却を終えて常温になったのを確認してから、処理済みのコンデンサを取り出し、重量を処理前後で比較したところ、62 [g] 軽くなっている事を確認した。コンデンサの重量の減少の大部分は、PCB の気化によるものと考えられる。

分析機関に処理済みのコンデンサ並びにチャンバ内の付着物、吸着剤及びオイルトラップのオイルの全量を送り PCB 及びダイオキシン類、オイルトラップ内の塩素イオンの量の分析を行った。その結果を Table 14. に示す。PCB はガスクロマトグラフ (GC) の ECD (エレクトロン キャプチャ ディテクタ) 検出器による検出、ダイオキシンは Ah-イムノアッセイ法と言うレセプターを使用した検出方法により検出した。

コンデンサ内部に残された PCB が 1.9 [mg] 検出された。チャンバ内からは 130 [mg] 検出されたが、これは気化した PCB が、熱分解部に到達する前にチャンバ内の壁面に結露したものである。吸着剤で 0.31 [mg] , オイルトラップでは 0.008 [mg] の PCB が検出されたが、これは、熱分解部で分解されずに通過した PCB が検出されたものである。また、PCB が分解される際に生ずる塩素イオンがオイルトラップ内から 200 [mg] 検出されており、PCB が本システムで分解されている事が確認できる。

5-4-1. 実験 2

蒸発部の加熱は、実験 1 と同様、約 1 時間行い、最高温度は約 420 [°C] で処理を行った。加熱終了後、常温に戻るまで自然冷却を待ってから処理済みのコンデンサを取り出し、分析機関に引き渡した。Table 15. に蒸発部での蒸発処理の

Table 15. Analysis results for PCBs components

	PCBs components			
	Before evaporation treatment		After evaporation treatment	
	Detected value [ng/g]	Percentage [%]	Detected value [ng/cm ²]	Percentage [%]
M ₁ CB	0.00	0.00	0.00	0.00
D ₂ CB	0.00	0.00	4.40	0.28
T ₃ CB	16,000,000.00	1.86	9.50	0.60
T ₄ CB	150,000,000.00	17.46	190.00	12.00
P ₅ CB	420,000,000.00	48.89	700.00	44.22
H ₆ CB	240,000,000.00	27.94	510.00	32.21
H ₇ CB	33,000,000.00	3.84	150.00	9.47
O ₈ CB	0.00	0.00	18.00	1.14
N ₉ CB	0.00	0.00	1.20	0.00
D ₁₀ CB	0.00	0.00	0.06	0.00
PCBs (Total value)	859,000,000.00	100.00	1,583.16	99.92

分析：(株)環境管理センター

前と後にサンプリングした PCB の成分ごとの検出値とその割合を示す。PCB の分子構造で、塩素数が多くなるほど、蒸発処理後の割合が増すことが確認された。PCB をコンデンサから完全に気化させるためには、塩素数の多い PCB にターゲットを絞った蒸発部の温度コントロールが必要であることがわかった。

5-4-3. 考察

実験 1 のコンデンサ内に未分解の PCB が 1.9 [mg] 検出されたが、これは加熱時間が短かった事が一因と考えられる。データの欠損の為、Figure 20. から見て取ることはできないが、実験中のコンデンサの加熱温度は、大部分の時間において 300~350 [°C] で推移し、最後の 10 分間に 420 [°C] まで昇温させた。実験 2 の結果からも明らかなように、沸点が高い塩素が 5 個以上結合した PCB が十分に蒸発しきれずにコンデンサ内に残留した事が考えられる。今回の実験ではコンデンサ内に未分解の PCB が 1.9 [mg] 残されたが、加熱温度と加熱時間を調整することで、コンデンサ内に未分解の PCB を残さずに無害化処理を達成する事が可能になると考えられる。以上、PCB 入りのコンデンサを事前に分解する事無く、誘導加熱方式により無害化できる可能性があることが明らかとなった。

5-5. まとめ

PCB 汚染機器を安全かつ高速で無害化処理する新方法として、減圧誘導加熱分解法を用いた PCB 汚染機器の無害化処理方法を開発し、蛍光灯安定器の PCB 入りコンデンサの処理試験を実施した。減圧雰囲気において PCB 入りコンデンサを誘導加熱で加熱し、コンデンサ内部の PCB を気化させる事で、コンデンサ内部の PCB を除去すると共に、気化した PCB を一元的に処理する事が可能であることが明らかとなった。

今後は 10 [kg] 以上のコンデンサの処理に対応したシステムの構築を目指す。さらに、PCB 汚染土壌、PCB 入り感熱紙等の直接誘導加熱が不可能な固体の無害化処理についても研究を行っていく。

第六章 PCB を主とする POPs の分解処理プロセスについての考察

第 4 章の実験結果及び考察から、1.0 [kg/h] の処理量を達成する為には、分解部内部の圧力が 500 [Pa]，PCB ガスの滞留時間が 80 [ms]，その圧力と滞留時間を確保する為の容積が 0.0021957 [m³]，を満たす必要があることが分かった。

また、第 5 章の実験結果及び考察から、PCB の蒸発には 420 [°C] 以上を持続的に維持する必要がある事が分かった。

そのことから、PCB 廃棄物の処理にかかる理想的な圧力と昇温の制御変化を

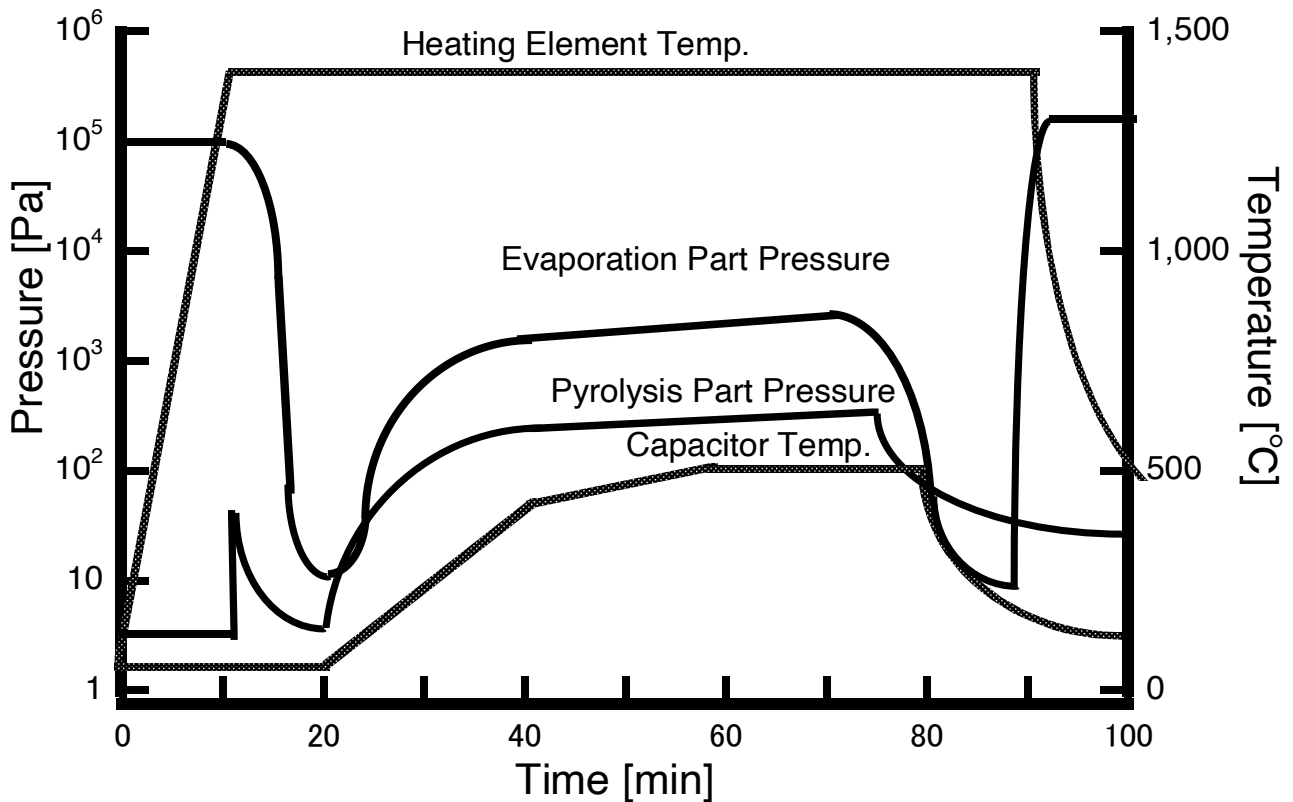


Figure 22. Temporal change in pressure and temperature of evaporation part and pyrolysis part

Figure 22. に示す。Figure 22. では熱分解部の減圧が完了（5 [Pa] 以下に到達）したところから示している。熱分解部の発熱体を開始から 10 分後までに 1,400 [°C] まで、温調器による自動昇温にて昇温する。1,400 [°C] に到達したところで蒸発部へ通じるバルブを開き蒸発部内を減圧する。蒸発部内の減圧と共に PCB 廃棄物の内部に含まれている沸点の低い PCB から蒸発が始まる。蒸発部

の減圧から約 10 分後、PCB 廃棄物の加熱を開始する。廃棄物の加熱は温調器の制御により約 20 分で PCB の大気圧下における沸点 420 [°C] まで昇温する。昇温に応じて蒸発部と熱分解部の圧力が上昇する。さらに 20 分かけて 500 [°C] までゆっくりと昇温する。沸点よりも温度を高くすることで内部まで確実に PCB の沸点を越えさせ、確実に全量を蒸発分離させる。廃棄物内の PCB が全量蒸発すると蒸発部の圧力が下がり始める。100 [Pa] を切った時点で蒸発部の加熱を終了し、さらに 10 分経過してから蒸発部と熱分解部を結ぶバルブを閉じ、蒸発部に不活性ガスを充填し大気圧にする。最後に熱分解部の加熱を終了し、一連の処理を終える。

実際の処理に於いては熱分解部以降のシステムは減圧状態を維持する観点から 24 時間運転が望ましい。

また、同様に液処理のシステムについても蒸発部を常時減圧状態を保ち、そこに液体搬送にて液状 PCB を送り込む様にして、同様に 24 時間運転を行う事が望ましいと考える。

実際の処理施設へ装置を入れる際には、真空ポンプの異常停止による真空系の維持困難な状態を避けるため、2 ラインを相互に真空配管を繋いだものを 1 ユニットとする。

その上で、処理目標は 1 つのラインで 10[kg/h] の処理能力を持ち、24 時間の連続稼働を行える装置とする事で、1 ユニット当たりの 1 日の処理能力を 480[kg] となり、4 ユニットで JESCO の 1 つの処理施設の処理能力と同等の処理能力を得られる。

今後はその為の大型化の研究を中心に進めていく。

第七章 結言

PCB の無害化処理について減圧誘導加熱分解法による無害化処理が有効であることが液体 PCB 油の処理実験，蛍光灯安定器用小型コンデンサの処理実験より明らかになった。今後は処理装置の改良と温度・圧力制御プロセスの改良により 10[kg/h]以上の大量処理，24 時間連続稼働に適した装置の開発を目指していく。

また，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）では Table 16. の様に規定されている。この POPs 条約で規定されている物質の多くがその分子構造に難分解であるベンゼン環構造を有している。（Table 16. 太字）今回，PCB の処理実験を通じて，これらのベンゼン環を有する有害な化学物質の処理についても減圧誘導加熱分解法が有効であると考えられるのでこれらの化学物質の無害化処理への応用も期待できる。

Table 16. Persistent Organic Pollutants, POPs

廃絶	アルドリン，アルファヘキサクロロシクロヘキサン，ベータヘキサクロロシクロヘキサン，クロルデン，クロルデコン， デカブロモジフェニルエーテル ，ディルドリン，エンドリン，ヘプタクロル， ヘキサブロモビフェニル ，ヘキサブロモシクロドデカン， ヘキサブロモジフェニルエーテル ， ヘプタブロモジフェニルエーテル ， ヘキサクロロベンゼン ，ヘキサクロロブタジエン，リンデン，マイレックス， ペンタクロロベンゼン ， ペンタクロロフェノール ，その塩及びエステル類， ポリ塩化ビフェニル（PCB） ， ポリ塩化ナフタレン （塩素数 2～8 のものを含む），短鎖塩素化パラフィン（SCCP），エンドスルファン， テトラブロモジフェニルエーテル ， ペンタブロモジフェニルエーテル ，トキサフェン， ジコホル ^{※1} ，ペルフルオロオクタノ酸（PFOA）とその塩及び PFOA 関連物質 ^{※1}
制限	1, 1, 1-トリクロロ-2, 2-ビス（4-クロロフェニル）エタン（DDT） ，ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とその塩，ペルフルオロオクタンスルホンフルオリド（PFOSF） （PFOS については半導体用途や写真フィルム用途等における製造・使用等の禁止の除外を規定），
非意図的生成物	ヘキサクロロベンゼン（HCB） ^{※2} ， ヘキサクロロブタジエン ^{※2} ， ペンタクロロベンゼン（PeCB） ^{※2} ， ポリ塩化ビフェニル（PCB） ^{※2} ， ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン（PCDD） ， ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDF） ， ポリ塩化ナフタレン （塩素数 2～8 のものを含む） ^{※2}

※1 スtockホルム条約第 9 回締約国会議（2019 年 4 月～5 月）にて同条約の廃絶に追加。

※2 HCB，ヘキサクロロブタジエン，PeCB，PCB，ポリ塩化ナフタレンは廃絶と重複

謝辞

本論文は神佐健氏が減圧と加熱と言う 2 つの現象の組み合わせを発見した事に始まりました。その後、国立環境研究所 環境リスク・健康研究センター センター長 鈴木規之氏からこの研究成果は論文として発表した方が良いとのアドバイスを頂いた事が執筆の切欠であります。本論文はおそらくは減圧中で有機化合物を熱分解し無害化する技術に関する世界初の論文であり、また、広い範囲への発展が見込める技術の最初の論文をだと思えます。本論文に記載の実験データは湘南工科大学在学中に行った実験によるものではなく、私が神佐健氏の下にいた際に神佐氏が実験したものであり、私をここまで育ててくださり、また、本論文作成に対してその使用を許可して下さった神佐健氏にここで厚く御礼申し上げ、感謝する次第です。

本論文の作成において文献検索、データ整理等に当たり協力を頂いた神佐青芳氏にも大変感謝しております。

最後に、論文作成にあたり、学部生時代の恩師である長澤可也教授には論文の書き方から始まり、本論文の主査を務めて頂いた事に感謝いたしますと共に、副査の木枝暢夫教授、眞岩宏司教授、伊藤康之教授にも査読して頂きましたことを感謝いたします。

第七章 結言

PCB の無害化処理について減圧誘導加熱分解法による無害化処理が有効であることが液体 PCB 油の処理実験，蛍光灯安定器用小型コンデンサの処理実験より明らかになった。今後は処理装置の改良と温度・圧力制御プロセスの改良により 10[kg/h]以上の大量処理，24 時間連続稼働に適した装置の開発を目指していく。

また，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）では Table 16. の様に規定されている。この POPs 条約で規定されている物質の多くがその分子構造に難分解であるベンゼン環構造を有している。（Table 16. 太字）今回，PCB の処理実験を通じて，これらのベンゼン環を有する有害な化学物質の処理についても減圧誘導加熱分解法が有効であると考えられるのでこれらの化学物質の無害化処理への応用も期待できる。

Table 16. Persistent Organic Pollutants, POPs

廃絶	アルドリン，アルファヘキサクロロシクロヘキサン，ベータヘキサクロロシクロヘキサン，クロルデン，クロルデコン， デカブロモジフェニルエーテル ，ディルドリン，エンドリン，ヘプタクロル， ヘキサブロモビフェニル ，ヘキサブロモシクロドデカン， ヘキサブロモジフェニルエーテル ， ヘプタブロモジフェニルエーテル ， ヘキサクロロベンゼン ，ヘキサクロロブタジエン，リンデン，マイレックス， ペンタクロロベンゼン ， ペンタクロロフェノール ，その塩及びエステル類， ポリ塩化ビフェニル（PCB） ， ポリ塩化ナフタレン （塩素数 2～8 のものを含む），短鎖塩素化パラフィン（SCCP），エンドスルファン， テトラブロモジフェニルエーテル ， ペンタブロモジフェニルエーテル ，トキサフェン， ジコホル ^{※1} ，ペルフルオロオクタノ酸（PFOA）とその塩及び PFOA 関連物質 ^{※1}
制限	1, 1, 1-トリクロロ-2, 2-ビス（4-クロロフェニル）エタン（DDT） ，ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とその塩，ペルフルオロオクタンスルホンフルオリド（PFOSF） （PFOS については半導体用途や写真フィルム用途等における製造・使用等の禁止の除外を規定），
非意図的生成物	ヘキサクロロベンゼン（HCB） ^{※2} ， ヘキサクロロブタジエン ^{※2} ， ペンタクロロベンゼン（PeCB） ^{※2} ， ポリ塩化ビフェニル（PCB） ^{※2} ， ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン（PCDD） ， ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDF） ， ポリ塩化ナフタレン （塩素数 2～8 のものを含む） ^{※2}

※1 スtockホルム条約第 9 回締約国会議（2019 年 4 月～5 月）にて同条約の廃絶に追加。

※2 HCB，ヘキサクロロブタジエン，PeCB，PCB，ポリ塩化ナフタレンは廃絶と重複

謝辞

本論文は神佐健氏が減圧と加熱と言う 2 つの現象の組み合わせを発見した事に始まりました。その後、国立環境研究所 環境リスク・健康研究センター センター長 鈴木規之氏からこの研究成果は論文として発表の方が良いとのアドバイスを頂いた事が執筆の切欠であります。本論文はおそらくは減圧中で有機化合物を熱分解し無害化する技術に関する世界初の論文であり、また、広い範囲への発展が見込める技術の最初の論文をだと思えます。本論文に記載の実験データは湘南工科大学在学中に行った実験によるものではなく、私が神佐健氏の下にいた際に神佐氏が実験したものです。神佐氏に対しましては私をここまで育て上げてくださり、また、本論文作成に対してその使用を許可して下さった事にここで厚く御礼申し上げ、感謝する次第です。

また、本論文の作成において文献検索、データ整理等に当たり協力を頂いた神佐青芳氏にも大変感謝しております。

最後に、論文作成にあたり、学部生時代の恩師である長澤可也教授には論文の書き方から始まり、本論文の主査を務めて頂いた事に感謝いたしますと共に、副査の木枝暢夫教授、眞岩宏司教授、伊藤康之教授にも査読して頂きましたことを感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) (財) 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.3 (1999)
- (2) 豊田市 PCB 廃棄物適正処理検討委員会: “豊田市域における PCB 廃棄物の適正処理のあり方について”, 豊田市, p.7(2000)
- (3) (財) 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, pp.4-7 (1999)
- (4) 志賀俊之: “PCB 処理について”, OPEN HOUSE, Vol.17, p.4 (2002)
- (5) The Secretariat of the Stockholm Convention : “Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)”, The Secretariat of the Stockholm Convention, (2004)
- (6) 有泉彰, 大塚哲郎, 神山昌士, 細見正明: “金属ナトリウム分散体法による PCB の脱塩素化とその分解挙動”, 環境化学 Vol.7, No.4, pp.793-799 (1997)
- (7) 篠田克彦, 山口啓樹, 川元昇, 山元崇: “水熱分解による難分解性有機廃棄物の処理技術”, 環境技術 Vol.32, No.11, pp.878-882 (2003)
- (8) 中間貯蔵・環境安全事業株式会社 東京 PCB 処理事業所: “事故報告書-東京 PCB 廃棄物処理施設における排水の流出事故について-”, 中間貯蔵・環境安全事業株式会社 東京 PCB 処理事業所, 報告書 (2006)
- (9) 環境省: 「PCB 特別措置法に基づく PCB 廃棄物の保管等の届出の全国集計結果 (平成 29 年度) について」, 報道発表資料, 添付資料 表 2 ~ 表 3 (2019)
- (10) 神佐 健: “気体状有機ハロゲン化合物の分解処理装置、及びこれを応用した液体状有機ハロゲン化合物の分解処理装置”, 公開特許公報(A), 特開 2003-033645 (2003)
- (11) 神佐 健: “有機ハロゲン化合物の分解処理装置”, 公開特許公報(A), 特開 2003-040804 (2003)
- (12) 神佐 健: “有機ハロゲン化合物の熱分解処理装置”, 公開特許公報(A), 特開 2003-326132 (2003)
- (13) 神佐 健: “有害物質分解装置、燃焼ガス分解システム及び気化ガス分解システム”, 公開特許公報(A), 特開 2016-055222 (2016)
- (14) 神佐 健: “有害物質分解装置”, 公開特許公報(A), 特開 2016-059889 (2016)
- (15) 神佐 健: “気体状有機ハロゲン化合物の分解処理装置、及びこれを応用した液体状有機ハロゲン化合物の分解処理装置”, 公開特許公報(A), 特開 2016-068026 (2016)

- (16) (財) 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, pp.7-9 (1999)
- (17) 増田義人: “油症などにみられる PCB, PCDF の人体に対する毒性影響”, 福岡醫學雑誌, Vol.100, No.5, pp.141-155 (2009)
- (18) 平岡正勝: “環境保全と有害物質の制御”, 日本化学会誌, vol.8, No.5, pp.559-573 (1991)
- (19) 兵庫県・高砂市・鐘淵化学工業: “液状廃 PCB 高温熱分解処理実施結果報告書・試運転監視結果報告書”, 兵庫県, p.203 (1991)
- (20) 兵庫県・高砂市・鐘淵化学工業: “液状廃 PCB 高温熱分解処理施設緊急遮断装置誤操作問題調査結果報告書”, 兵庫県, p.77 (1991)
- (21) (財) 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(改訂版)”, ぎょうせい, p.20 (2005)
- (22) (財) 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(改訂版)”, ぎょうせい, p.39 (2005)
- (23) 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, Vol.11 No.3, pp.197-209 (2000)
- (24) 高田誠・谷口紳・村上昭彦・細見正明: “PCB の科学的脱塩素処理に関する速度論的解析”, 廃棄物学会誌, Vol.7 No.6, pp.305-311 (1996)
- (25) 川井隆夫: “金属 Na 懸濁液による PCB 類の脱塩素化”, 資源処理技術, Vol. 47 No.2, pp.63-70 (2000)
- (26) 中間貯蔵・環境安全事業株式会社 東京 PCB 処理事業所: 「東京 PCB 廃棄物処理施設」, 中間貯蔵・環境安全事業株式会社
- (27) D.S.Duvall and W.A.Rubey: “LABORATORY EVALUATION OF HIGH-TEMPERATURE DESTRUCTION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND RELATED COMPOUNDS”, EPA-600/2-77-228, p.62 (1977)
- (28) B.F.Rordorf: “THERMODYNAMIC AND THERMAL PROPERTIES OF POLYCHLORINATED COMPOUNDS:THE VAPOR PRESSURES AND FLOW TUBE KINETICS OF TEN DIBENZO-PARA-DIOXINES”, Chemosphere, vol.14, No.6/7, pp.885-892 (1985)
- (29) (財) 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(改訂版)”, ぎょうせい, p.75 (2005)
- (30) K.C. Hou and H.B. Palmer: “The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System”, The Journal of Physical Chemistry, vol.69, No.3, pp. 863-868 (1965)

研 究 業 績

・本論文（査読あり）

1. 電気学会論文誌 A（基礎・材料・共通部門誌）Vol.139 No.2 pp.119-129
(2019)

「減圧誘導加熱分解法による PCB 液状絶縁油の分解処理システム」

2. 電気学会論文誌 A（基礎・材料・共通部門誌）Vol.140 No.4 掲載予定

「減圧誘導加熱分解法を用いた PCB 汚染機器の無害化処理方法」

・学会発表（査読無し）

3. 電気学会 「第 47 回 電気電子絶縁材料システムシンポジウム」にてパネ
ル発表