

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4036733号

(P4036733)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(51) Int. Cl.			F I		
B09B	3/00	(2006.01)	B09B	3/00	303Z
A62D	3/00	(2007.01)	A62D	3/00	ZAB
B01D	3/00	(2006.01)	B01D	3/00	A
B01D	15/00	(2006.01)	B01D	15/00	K
C07B	35/06	(2006.01)	C07B	35/06	

請求項の数 7 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-340292 (P2002-340292)	(73) 特許権者	000141015
(22) 出願日	平成14年11月25日(2002.11.25)		株式会社かんでんエンジニアリング
(65) 公開番号	特開2004-174294 (P2004-174294A)		大阪府大阪市北区中之島6丁目2番27号
(43) 公開日	平成16年6月24日(2004.6.24)	(74) 代理人	100078994
審査請求日	平成17年11月7日(2005.11.7)		弁理士 小松 秀岳
		(74) 代理人	100116713
			弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100117145
			弁理士 小松 純
		(72) 発明者	大野 正之
			大阪市港区福崎3丁目1番176号 株式
			会社関西テック 総合技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多塩素化芳香族化合物汚染物から多塩素化芳香族化合物を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多塩素化芳香族化合物汚染物を真空加熱処理装置で処理し、発生するガス相を冷却することで回収分離される液状回収多塩素化芳香族化合物と凝縮させた水溶性液体とタール状物質の混合物からなる蒸発物、および/または発生するガス相から多塩素化芳香族化合物を高沸点炭化水素系溶媒に吸収させ、回収分離される多塩素化芳香族化合物を含む炭化水素系油状物と凝縮させた水溶性液体とタール状物質の混合物からなる蒸発物を得て、これを液-液分離して得られる液状回収多塩素化芳香族化合物および/または炭化水素系油状物から多塩素化芳香族化合物を除去する方法において、あらかじめ該液状回収多塩素化芳香族化合物および/または該炭化水素系油状物の蒸留による低沸点熱分解生成物の除去と、吸着剤によるタール状物質の吸着除去からなる予備処理を行った後、多塩素化芳香族化合物の分解処理を行うことを特徴とする前記多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

10

【請求項2】

多塩素化芳香族化合物の分解処理が多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理であることを特徴とする請求項1記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

【請求項3】

多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理が水素化脱塩素化反応であることを特徴とする請求項2記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

【請求項4】

多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理が金属アルコラートによる脱塩素化反応であること

20

を特徴とする請求項 2 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

【請求項 5】

多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理が金属ナトリウムによる脱塩素化処理であることを特徴とする請求項 2 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

【請求項 6】

多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理がアルカリ金属水酸化物による脱塩素化反応であることを特徴とする請求項 2 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

【請求項 7】

多塩素化芳香族化合物汚染物が多塩素化芳香族化合物を含んだ鉱油系電気絶縁油が充填されていた変圧器あるいはその解体物、多塩素化芳香族化合物が充填されていたコンデンサ、変圧器、蛍光灯安定器あるいはそれらの解体物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、環境汚染物質である多塩素化芳香族化合物、たとえば多塩素化ビフェニルを含有する多塩素化ビフェニル汚染物からの多塩素化ビフェニルの除去方法及び分解処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

20

現在、多塩素化ビフェニル汚染物から多塩素化ビフェニルを除去する方法として法律上認められている方法としては、溶剤による洗浄方法及び真空加熱分離設備による分離方法がある。真空加熱分離設備により多塩素化ビフェニルに汚染された紙、木くず、合成樹脂等から多塩素化ビフェニルを分離する場合、分離した気体状の多塩素化芳香族化合物を回収するには、通常、冷却操作および高沸点炭化水素系溶媒を吸収液として用いたスクラバーにより液状 PCB 含有蒸発物として回収されるが、その蒸発物中には PCB が回収されている炭化水素系油状物とともに副生物として紙、木くず、合成樹脂等の熱分解生成物である木酢液（水溶性液体）およびタール状物質も含まれている。これらは 3 相混合物であり、通常の液液分離操作で分別することができる。

【0003】

30

そして、PCB が回収されている炭化水素系油状物の他、前記木酢液やタール状物質にもそれぞれ PCB が含まれているので、それぞれ PCB の除去が必要となる（なお、木酢液とタール状物質の処理方法についてはすでに特願 2002 - 162644 として出願している）。

しかしながら、前記液状回収多塩素化芳香族化合物および炭化水素系油状物中に吸収させて回収した PCB について、これをそのまま公知の技術、例えば、アルカリ金属ターシャリープトキンドを用いた分解処理方法（特開平 8 - 10352 号公報）、あるいはパラジウムカーボン触媒の存在下にて水素化脱塩素化反応による分解処理方法（特開平 9 - 194401 号公報）により分解処理を試みても効率的に PCB を除去することはできない。

【0004】

40

【特許文献】

【特開平 8 - 10352 号公報】

【特許文献】

【特開平 9 - 194401 号公報】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした状況の下に、前記 3 相混合物から分離された液状回収多塩素化芳香族化合物および / または多塩素化芳香族化合物を含む炭化水素系油状物から効率的に、規制値以下となるまで多塩素化芳香族化合物を除去することができる方法を提供することを目的とするものである。

50

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、前記の液状回収多塩素化芳香族化合物および/または炭化水素系油状物に直接公知の多塩素化芳香族化合物の分解除去法を適用しても思わしい成果が得られないのは、これらの液状回収多塩素化芳香族化合物および炭化水素系油状物中には低沸点熱分解生成物やタール状物質も共存していること、しかもこれらの共存が前記効率的除去の障害の原因をなしていることを究明した。

そして、この知見に基づき更に検討を続けた結果、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、

(1) 多塩素化芳香族化合物汚染物を真空加熱処理装置で処理し、発生するガス相を冷却することで回収分離される液状回収多塩素化芳香族化合物と凝縮させた水溶性液体とタール状物質の混合物からなる蒸発物、および/または発生するガス相から多塩素化芳香族化合物を高沸点炭化水素系溶媒に吸収させ、分離回収される多塩素化芳香族化合物を含む炭化水素系油状物と凝縮させた水溶性液体とタール状の混合物からなる蒸発物を得て、これを液 - 液分離して得られる液状回収多塩素化芳香族化合物および/または炭化水素系油状物から多塩素化芳香族化合物を除去する方法において、あらかじめ該液状回収多塩素化芳香族化合物および/または該炭化水素系油状物の蒸留による低沸点熱分解生成物の除去と、吸着剤によるタール状物質の吸着除去からなる予備処理を行った後、多塩素化芳香族化合物の分解処理を行うことを特徴とする前記多塩素化芳香族化合物を除去する方法、

(2) 多塩素化芳香族化合物の分解処理が多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理であることを特徴とする前記 (1) 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法、

(3) 多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理が水素化脱塩素化反応であることを特徴とする前記 (2) 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法、

(4) 多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理が金属アルコラートによる脱塩素化反応であることを特徴とする前記 (2) 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法、

(5) 多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理が金属ナトリウムによる脱塩素化処理であることを特徴とする前記 (2) 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法、

(6) 多塩素化芳香族化合物の脱塩素化処理がアルカリ金属水酸化物による脱塩素化反応であることを特徴とする前記 (2) 記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法、

(7) 多塩素化芳香族化合物汚染物が多塩素化芳香族化合物を含んだ鉱油系電気絶縁油が充填されていた変圧器あるいはその解体物、多塩素化芳香族化合物が充填されていたコンデンサ、変圧器、蛍光灯安定器あるいはそれらの解体物である前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の多塩素化芳香族化合物を除去する方法、に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明において多塩素化芳香族化合物汚染物を真空加熱分離装置で処理すると分離された多塩素化芳香族化合物とともに副生する熱分解生成物である木タールと木酢液からなるガス相が発生する。このガス相を冷却して液状回収多塩素化芳香族化合物と凝縮させた水溶性液体とタール状物質の 3 相混合物を得ることができる。あるいはこのガス相から多塩素化芳香族化合物を高沸点炭化水素系溶媒により吸収するとともに冷却して、前記木酢液とタール状物質とを凝縮させ、多塩素化芳香族化合物含む炭化水素系油状物と木酢液とタール状物質とからなる 3 相混合物を得ることができる。これらの処理は、それぞれ個別にあるいは両方を連続して行うことができる。こうして蒸発物から得られた 3 相混合物から、通常の液 - 液分離操作で、回収分離多塩素化芳香族化合物液状物あるいはこれを吸収した炭化水素系油状物と、木タールと、木酢液とを個々に回収することができる。前記高沸点炭化水素系溶媒は、特に限定されず、鎖式または環式等の分子構造のものを広く用いることができる。本発明においては前記鎖式炭化水素としては直鎖状のものと炭素鎖に枝のある分枝状のものが含まれる。炭素数 n は、吸収溶媒として用い得る範囲のものであればよいが、操作上 $n = 8$ 以上であり、上限は、吸収工程において液状のものであればよい。この中でも $n = 10$ (デカン) 以上のものがより好ましい。また、流動パラフィンのような

10

20

30

40

50

炭化水素系混合物を用いることもできる。

【0009】

本発明は、こうして分離された前記液状回収多塩素化芳香族化合物および/または前記多塩素化芳香族化合物が回収されている炭化水素系油状物から効率的に多塩素化芳香族化合物を除去する方法に関するものであるが、その効率的除去のために、その除去に先立ち、特定の予備処理を行うことが重要である。

【0010】

この予備処理は、多塩素化芳香族化合物汚染物を真空加熱処理装置により処理する際に分離される多塩素化芳香族化合物を含む蒸発物から液-液分離される前記液状回収多塩素化芳香族化合物あるいは前記炭化水素系油状物から、それらに含まれている低沸点熱分解生成物とタール状物質とを除去するものであり、多塩素化芳香族化合物の分解処理に先立ち行う。これらの低沸点熱分解生成物とタール状物質は、前記多塩素化芳香族化合物汚染物の真空加熱処理の際に発生する。

10

【0011】

この予備処理は、具体的には、蒸留による低沸点熱分解生成物の除去と、吸着剤によるタール状物質の除去である。これらの除去処理の順序は特に制限はないが、蒸留による低沸点熱分解生成物の除去工程を先にする方が好ましい。

この蒸留は、蒸留圧力が760 mmHgから10 mmHgで、留出温度が60 ~ 210 から10 ~ 100 の範囲で行われる。好ましくは、100 mmHgで、留出温度が24 ~ 122 の範囲で行われる。

20

また、吸着剤としては、活性炭等を使用することができる。

【0012】

本発明の前記予備処理により、低沸点熱分解生成物とタール状物質が除去された炭化水素系油状物は、次いで公知の方法を適用してそこに含まれている多塩素化芳香族化合物(代表的にはPCB)を効率的に除去することができる。この除去方法としては、例えば、金属アルコラート、アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物による脱塩素化処理、アルカリ金属ターシャリープトキシドを用いた分解処理方法(特開平8-10352号公報)、あるいはパラジウムカーボン触媒の存在下にて水素化脱塩素化反応による分解処理方法(特開平9-194401号公報)等がある。

【0013】

30

【実施例】

以下に、本発明を実施例で説明するが、実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0014】

実施例1

PCB汚染物(蛍光灯安定器)を真空加熱処理装置で処理し、発生したガス相から高沸点炭化水素系溶媒(沸点範囲277~396、平均分子量264の流動パラフィン)によりPCBを吸収させ、液-液分離操作によりPCBを吸収した炭化水素系油状物1500gを得た。これをガラス製蒸留試験器で100 mmHgの減圧条件下で蒸留を行い、24~122の留出分41.3gと蒸留残渣1457.0gに分離した。

【0015】

40

次いで、ガラス製ビーカーに蒸留残渣1400gおよび7.0gの粉末活性炭を加え、攪拌機を設置し、30分攪拌混合した後、ろ過操作により活性炭と蒸留残渣を分離した。活性炭処理後の蒸留残渣の1gを採取し、これをn-ヘキサンで10mlとし、フロリジル/シリカゲル二層カラムでクлинаップした後、ECD検出器付ガスクロマトグラフで定量分析を行った。

分析の結果、活性炭処理後の蒸留残渣中のPCB濃度は1600 mg/kgであった。

【0016】

還流冷却器を備えたセパラブルフラスコに蒸留残渣1200g、パラジウムカーボン触媒6.0gを加え、水素1200 ml/minの通気速度にて、反応温度260で3時間PCB分解反応を行った。

50

P C B 分解反応後の反応混合物をろ過処理で活性炭を除去し、この 1 g を採取し、これを n - ヘキサンで 1 0 m l とし、フロリジル / シリカゲル二層カラムでクリンナップした後、E C D 検出器付ガスクロマトグラフで定量分析を行った。分析の結果、P C B 分解処理後の反応混合物中の P C B 濃度は 0 . 0 6 3 m g / k g 以下であった。

【 0 0 1 7 】

比較例

還流冷却器を備えたセパラブルフラスコに、実施例 1 と同様にして得られた P C B を含む炭化水素系油状物 1 2 0 0 g を、本発明の予備処理をせずに、そのままパラジウムカーボン触媒 6 . 0 g を加え、水素 1 2 0 0 m l / m i n の通気速度にて、反応温度 2 6 0 で 3 時間 P C B 分解反応を行った。

P C B 分解反応後の反応混合物をろ過処理でパラジウムカーボン触媒を除去し、この 1 g を採取し、これを n - ヘキサンで 1 0 m l とし、フロリジル / シリカゲル二層カラムでクリンナップした後、E C D 検出器付ガスクロマトグラフで定量分析を行った。分析の結果 P C B 分解反応後の反応混合物中の P C B 濃度は 2 3 m g / k g であった。この P C B 濃度は、基準値である 0 . 5 m g / k g を大幅に超えているので、この処理物をそのまま廃棄することはできない。。

【 0 0 1 8 】

【 発明の効果 】

以上述べた通り、特定の予備処理を含む本発明によれば、環境汚染物質である多塩素化芳香族化合物で汚染された汚染物から同化合物を除去するに当たり、汚染物を真空加熱処理装置で処理して発生させた多塩素化芳香族化合物を含むガス相を冷却して分離回収した液状多塩素化芳香族化合物および / または高沸点炭化水素系溶媒に吸収させた炭化水素系油状物から、効率よく該多塩素化芳香族化合物を分解除去することができる。したがって、本発明は、該環境汚染物質の浄化に大いに寄与することができる。

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/70 (2006.01) B 0 1 D 53/34 1 3 4 E
B 0 1 D 11/04 (2006.01) B 0 1 D 11/04 C
C 0 7 B 63/02 (2006.01) C 0 7 B 63/02 Z

(72) 発明者 金田 尚士
大阪市港区福崎3丁目1番176号 株式会社関西テック 総合技術センター内

審査官 須藤 康洋

(56) 参考文献 特開昭62-148436(JP,A)
特開平11-309222(JP,A)
特開2001-054774(JP,A)
特開2002-114713(JP,A)
特開2003-300050(JP,A)
特開2004-008845(JP,A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09B 3/00

A62D 3/00