技術報告

廃棄物焼却炉排ガス中ダイオキシン類の 連続モニタリングの留意事項

藤 吉 秀 昭*・永 野 英 樹**・岩 崎 敏 彦***

平 山 雄 一****・町 田 基*****・立 本 英 機*****

キーワード：ダイオキシン類，除去制御，活性炭噴霧，クロロベンゼン類，吸着除去特性

1. はじめに

ごみ焼却施設等から排出されるダイオキシン量の低減化を進める上では，定期的にダイオキシン類濃度を測定する必要がある．しかしながら，ダイオキシン類濃度の公定分析法である JIS 法（JIS K 0311）においては，1 ヶ月以上の分析時間と 1 検体あたり数十万円の分析費用がかかり，ダイオキシン類の排出状況を短時間に把握することは困難である．こうした状況から，ダイオキシン類濃度の迅速簡易分析手法について検討されている．その一つに JIS 法の迅速化があるが，今のところ大幅な時間短縮は望めない．著者らは，代替指標によるダイオキシン類濃度を推定する方法としてクロロベンゼン類濃度に着目し検討を進めてきた¹⁻⁵⁾．特に，排ガス中ダイオキシン類濃度 0.5ngTEQ/m³N 以上の施設ではその排出濃度に変動があり，規制基準である 1.0ngTEQ/m³N をこえることがかなりの頻度でありうることであり，及びこのような施設では日常的な運転管理として CO 濃度や温度のみでは限界があり，クロロベンゼン濃度を管理指標とする方法が有効であること，を報告した⁶⁾．この方法では，クロロベンゼン濃度が高い時にはダイオキシン類濃度も高いと考えられるため，迅速にダイオキシン類濃度を低減化する対

策が必要である．最も有効な対策はバグフィルター等の集塵機の前で粒状活性炭を噴霧する方法がある．

しかしながら活性炭噴霧によるダイオキシン類の除去はダイオキシン類の濃度変動が分からないため，かなり過剰の量を常に噴霧する結果となっている．そのためこのような施設における活性炭の噴霧量を最適化し経済的なダイオキシン類低減手法が求められている．クロロベンゼン類をダイオキシン類の代替指標として利用する場合活性炭に対するダイオキシン類とクロロベンゼン類の吸着特性に留意した適用が必要である．そこで著者らは，実施により活性炭による両者の吸着特性を明らかにすることを目的として実験を試みた．さらにこれらのデータを参考にしながら今後ダイオキシン類に特異的な吸着活性を持つ活性炭製造法を開発する礎としたい．

2. 実験方法

2.1 試験対象施設

本研究における試験対象施設は実験中のごみ焼却施設であり，規模は 300T/日で，焼却炉方式はストーカ方式である．

2.2 ダイオキシン前駆体自動分析計の測定場所

ダイオキシン前駆体自動分析計は，電気集塵機後のサンプリング座そばのフロアに設置して連続測定を実施した．施設内におけるダイオキシン前駆体自動分析計の設置位置を図 1 に示す．

Control of dioxins emission by spraying activated carbon utilizing difference in adsorbability of chlorobenzenes in the exhaust gases from waste combustor

* 財団法人環境衛生センター環境工学部 Hideaki FUJIYOSHI

** JFE スチール(株)基盤技術研究所 Hideki NAGANO

*** JFE 技研(株)エネルギー環境システム研究部 Toshihiko IWASAKI

**** 千葉市環境保健研究所 Yuichi HIRAYAMA

***** 千葉大学工学部共生応用化学科 Motoi MACHIDA, Hideki TATSUMOTO

2007年1月24日受付

2007年4月4日受理

図1 ダイオキシン前駆体自動分析計の設置状況

設置後に、サンプリングチューブ・プローブ取り付け、GC-ECD部分の調整等を実施し調整後に標準ガスによる測定を実施し、その後に実排ガスの測定を開始した。

本研究におけるダイオキシン前駆体自動分析計によるクロロベンゼン類の測定条件を表1に示した。排ガス試料を900ml (30ml/min, 30分間) 採取し、60分周期で測定を実施した。測定期間は、平成12年10月14日～平成12年12月21日で実施した。ガスクロマトグラフで分離し、検出されたクロロベンゼン類濃度を定量した。定量は標準ガス(各クロロベンゼン類)で検量線を作成して行った。

2.3 実験条件

ダイオキシン前駆体自動分析計についての実験条件は研究期間中は変更しなかったが、測定したクロロベンゼン類との相関調査を実施するためのダイオキシン類サンプリングを行う際、ごみ焼却施設の運転条件を適宜変更した。

表2に、各測定時の運転条件内容を示す。Phase 1では電気集塵機温度を変更、Phase 2では電気集塵機入口より活性炭吹込みを実施(吹込み量0.2g/Nm³)した。Phase 3においては運転条件の変更を行わず、通常の運転条件時に測定を行った。

2.4 ダイオキシン類の精密測定(公定法)

ダイオキシン類の精密測定は、JIS K 0311に従い実施した。

表1 ダイオキシン前駆体自動分析計による測定条件

濃縮条件	
濃縮管材料	TENAX TA
濃縮温度	100℃
濃縮ガス流量	30 ml/min
加熱回収温度	270℃
回収ガス流速	1.5 ml/min
ガスクロ条件	
カラム温度	50℃, 10℃/min, 200℃, 16℃/min, 270℃
カラム種類	UA5-60M-0.25F 60m×0.25mmID×0.25μm
キャリアガス	He 1.5 ml/min
ECD条件	
放電ガス	He 30 ml/min
ドーパントガス	Xe 3%/ He バランス
セル温度	330℃

2.5 活性炭の特性

噴霧に使用した粒状活性炭の特性は、表面積測定装置ならびに主として、JIS法に準じた方法で調べた結果、比表面積：1120m²/g、細孔容積：0.942ml/g、メチレンブルー吸着量：342mg/g、ヨウ素吸着量：ベンゼン吸着量：29.3%であった。

表2 ダイオキシン類サンプリング時の焼却炉運転条件変更内容

測定分類	Phase 1			Phase 2				Phase 3		
測定日	10/23	10/24	10/25	11/14	11/15	11/16	11/17	11/27	11/28	11/29
EP入口温度	220℃	190℃	180℃	220℃	180℃	220℃	180℃	220℃	220℃	220℃
活性炭吹込み	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし

3. 結果と考察

ダイオキシン類及びクロロベンゼン類の測定結果

表3にPhase 1～3で測定を行ったダイオキシ

ン類及びクロロベンゼン類の分析結果を示す。

表3(換算濃度)によるとDXNs(ng/m³N)は1～61, でトリクロロベンゼンは0.79～13.3, テトラクロロベンゼンは0.038～3.23, CBs(クロロ

表3 ダイオキシン類計測結果

	ダイオキシン類 (換算濃度, ng/m ³ N)			ダイオキシン類 (TEQ, ng-TEQ/m ³ N)			クロロベンゼン類 (換算濃度, μg/m ³ N)			
	PCDDs	PCDFs	DXNs	PCDDs	PCDFs	DXNs	トリクロロ ベンゼン	テトラクロロ ベンゼン	ペンタクロロ ベンゼン	CBs
10月23日							0.81	0.12	0.12	1.1
10月23日							0.81	0.13	0.12	1
10月23日							0.81	0.13	0.11	1.1
10月23日							0.79	0.13	0.12	1
10月23日	7	30	37	0.15	0.54	0.7	0.8	0.13	0.12	1
10月24日							0.4	0.068	0.051	0.51
10月24日							0.4	0.085	0.046	0.53
10月24日							0.38	0.052	0.044	0.48
10月24日							0.43	0.056	0.43	0.53
10月24日	5.1	24	29	0.13	0.39	0.52	0.4	0.065	0.046	0.51
10月25日							0.16	0.07	0.038	0.27
10月25日							0.39	0.074	0.039	0.51
10月25日							0.31	0.086	0.042	0.43
10月25日							0.31	0.14	0.039	0.49
10月25日	3.4	21	24	0.092	0.28	0.37	0.29	0.093	0.039	0.42
11月14日							0.47	0.34	0.49	1.3
11月14日							0.34	0.31	0.38	1
11月14日							0.56	0.4	0.46	1.4
11月14日							0.52	0.34	0.44	1.3
11月14日	0.55	0.82	1	0.0035	0.013	0.016	0.47	0.35	0.45	1.2
11月15日							6.3	0.72	1.7	8.7
11月15日							10	0.65	1.9	13
11月15日							6.1	0.59	1.8	8.4
11月15日							10	0.54	1.7	12
11月15日	1.1	1.4	3	0.014	0.026	0.041	8.2	0.63	1.8	11
11月16日							7.9	1	3	12
11月16日							6.8	0.95	2.9	12
11月16日							10	1	3.1	14
11月16日							12	0.96	3.2	16
11月16日	0.61	1.3	2	0.0048	0.021	0.026	9.1	0.99	3	13
11月17日							7.9	0.9	2.7	12
11月17日							8	0.88	3.2	12
11月17日							8.5	0.83	3	12
11月17日							8.7	0.94	3.4	13
11月17日	0.44	0.99	1	0.003	0.015	0.018	8.3	0.89	3.1	12
11月27日							12	1.4	3.4	17
11月27日							12	1.4	3.3	16
11月27日							13	1.4	3.2	18
11月27日							12	1.2	3.1	17
11月27日	12.5	49	61	0.33	0.66	1	12	1.4	3.2	17
11月28日							4.1	1.5	3.1	8.7
11月28日							2.1	1.6	3.9	7.6
11月28日							2.4	1.4	2	5.9
11月28日							5.6	1.4	1.8	8.8
11月28日	12.3	39	52	0.26	0.55	0.81	3.5	1.5	2.7	7.7
11月29日							0.91	1.1	1.3	3.3
11月29日							1	1.2	1.4	3.6
11月29日							0.79	1.2	1.2	3.2
11月29日							0.79	1.2	1.3	3.2
11月29日	9.2	33	42	0.23	0.48	0.71	0.88	1.2	1.3	3.4

・WHO1998のTEFを用いて表示。

・DXNs: ダイオキシン類濃度。コプラナーPCBは含まれない。

ベンゼン類)は0.27~18 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)の範囲にあった。クロロベンゼン類濃度については、60分周期での測定を実施したため、各測定時のクロロベンゼン類濃度を示したが、ダイオキシン類サンプリング実施時に合計4回のクロロベンゼン類測定を行ったため、ダイオキシン類濃度との相関分析にはクロロベンゼン類測定値の4時間平均値を用いた。また、表中のDXNs(換算濃度)は、酸素12%換算濃度、DXNs(TEQ)はWHO1998TEFを用いた毒性換算値を示した。なお、ダイオキシン類濃度は、コプラナーPCB濃度は含んでいない。クロロベンゼン類の測定値はダイオキシン類サンプリング実施時の酸素濃度で換算した。主な実験結果は、以下のとおりである。

- ①活性炭吹込みを行ったPhase 2ではダイオキシン類濃度が、吹込みを行わなかったPhase 1, 3と比較すると1/10以下に低減されていた。
- ②ガス状、粒子状ダイオキシン類濃度の結果を見ると、表4に示すように活性炭吹込みにより粒子状では通常時の1/10、ガス状のほうは1/100程度に低減されており、ガス状ダイオキシン類の除去効果の方が高かった。
- ③図2に示すようにジベンゾダイオキシン類(PCDDs)とジベンゾフラン類(PCDFs)の関係をみると、活性炭吹込みを実施したPhase 2と吹込みを行わなかった場合で相関が異なり、活性炭吹込みを実施したPhase 2ではPCDFsの寄与の程度が大きく低減したことが確認された。

表4 ガス状及び粒子状ダイオキシン類の測定結果

		ガス状ダイオキシン類(TEQ ng/m ³)			粒子状ダイオキシン類(TEQ ng/m ³)		
		PCDDs	PCDFs	DXNs	PCDDs	PCDFs	DXNs
活性炭 噴霧あり	11月14日	0.00008	0.00453	0.005	0.00341	0.00840	0.01
	11月15日	0.00262	0.00857	0.011	0.01163	0.01782	0.03
	11月16日	0.00043	0.00980	0.010	0.00441	0.01122	0.02
	11月17日	0.00221	0.00953	0.012	0.00079	0.00579	0.01
活性炭 噴霧なし	11月27日	0.29983	0.58133	0.88	0.03324	0.08227	0.12
	11月28日	0.22713	0.47235	0.70	0.03291	0.07948	0.11
	11月29日	0.20461	0.42304	0.63	0.02486	0.05563	0.08

図2 ジベンゾダイオキシン(PCDDs)とジベンゾフラン(PCDFs)との相関
(左:全体, 右:活性炭吹込み部分拡大)

図3 活性炭吹込み有無条件でのダイオキシン同族体分布例
(左：活性炭吹込み無し，右：活性炭吹込み有)

④図3に示すように活性炭吹込み有無の条件でのダイオキシン類同族体分布を見ると、活性炭吹込みを実施したPhase 2では、活性炭吹込みを行わない場合と比較して、PCDFsの濃度が大きく低下していた。

このようにダイオキシン濃度が活性炭吹き込みで極端に低減されていること、さらに活性炭吹込みを実施したPhase 2ではPCDDsとPCDFsの存在割合が大きく変化することが確認された。

⑤図4(次頁)に示すように電気集塵機の前で活性炭を約200 mg/m³噴霧した場合と噴霧しない場合のクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度毒性換算値との相関をみると、噴霧しない場合はクロロベンゼン類(特にトリクロロベンゼン)の濃度とダイオキシン類濃度毒性換算値とに高い相関が見られた。しかし、活性炭を噴霧した時はダイオキシン類濃度は0.1 ng-TEQ/m³あたりまで低下するが、クロロベンゼン濃度は低下しないことが観察された。クロロベンゼン類の塩素数が3から5まで増えてもこの傾向は変わらなかった。

4. 結論と課題

以上の結果を踏まえると活性炭噴霧によるダイオキシン類排出抑制を行っている施設でクロロベンゼン類をダイオキシン類の代替指標として利用し連続的にモニターする場合には以下の点に留意すべきである。

従来クロロベンゼン類はダイオキシン類と同様に活性炭に吸着されると考えられていたので、吸着集じん後のクロロベンゼン濃度がある濃度レベル以下(例えば1から5 μg)に維持されるよう

に監視し、その濃度が増加しだしたら活性炭の噴霧量を増加する、いわゆるフィードバック制御が必要と考えられていた。しかし、この実験から明らかになったように、クロロベンゼン類は吸着されにくく、吹いても吹いても濃度が下がらないといったことが起こり、活性炭は常に大過剰に噴霧されることになる。

そこで今回の実験結果を踏まえると集塵機後段の排ガス中のクロロベンゼン濃度がある規定値を超えて増加していく時には活性炭噴霧を追随させて増加させるが低下しだしたら噴霧を停止するという制御をかけることでダイオキシン類の除去を適切に実施できることになる。

要約するとクロロベンゼン類濃度そのものを下げるような制御は組めないということである。クロロベンゼン類は活性炭吸着の特性がダイオキシン類と異なるためダイオキシン類の生成そのものの信号として使い、適切にその濃度に比例させて活性炭を噴霧することでダイオキシン類の効率的な除去ができると考えられる。

課題としては、このような活性炭の吸着特性はどのような物理特性から生まれるのかを明らかにしそのような特性を確実利用する技術の開発が必要である。

参考文献

- 1) M. Tanaka et al. ; INVESTIGATION ON INTEGRATION OF DIOXINS ABATEMENT TECHNOLOGY, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, **54**, 266-269, 2001.
- 2) M. Tanaka et al. ; EVALUATION OF SUBSTITUTED INDEXES FOR CHLOROBENZENES USING DIOXIN PRECURSOR ANALYZER, ORGANOHALOGEN

図4 クロロベンゼン類とダイオキシン類の相関 (左: 酸素換算, 右: 毒性換算)
 (a): クロロベンゼン類合算, (b): 1,2,4-トリクロロベンゼン, (c): 1,2,4,5-テトラクロロベンゼン, (d): ペンタクロロベンゼン

COMPOUNDS, **54**, 222-225, 2001.

- 3) 田中 勝ら：ダイオキシン前駆体自動分析計によるクロロベンゼン類の代替指標性評価，第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集，768-770，2001.
- 4) 田中 勝ら：ダイオキシン前駆体自動分析計を用いたごみ焼却炉排出ダイオキシンのモニタリング，第23回全国都市清掃研究発表会講演論文集，276-278，2002.

5) M. Tanaka et al. : MONITORING TECHNIQUE OF PCDDS/DFS FROM MSW INCINERATORS USING DIOXIN PRECURSOR ANALYZER, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, **59**, 61-64, 2002.

- 6) 藤吉秀昭ら：ごみ焼却炉排出ガス中ダイオキシン類濃度の連続監視へのクロロベンゼン類濃度の適用，環境システム計測制御学会誌，**9**, (3), 79-86, 2004.

行事案内

第16回日本水環境学会市民セミナー 「身近な水に潜む科学」

主 催：(社)日本水環境学会

期 日：2007年 8 月23日 (木) 10：00～16：00

場 所：品川区立総合区民会館「きゅりあん」7 階
イベントホール (東京都品川区東大井5-18-1)

参加費：3,000円

定 員：200名 (先着順)

申込方法：FAX, E-mail, またはハガキに①参加者氏名 (フリガナ), ②会員・非会員の別, ③会員の場合は会員番号, ④連絡先 (所属団体名, 住所および電話・FAX 番号) を記入し, 下記まで申し込む。

申込み・問合わせ：(社)日本水環境学会セミナー係
〒135-0006 東京都江東区常盤2-9-7グリーン
プラザ深川常盤201号
Tel：03-3632-5351 Fax：03-3632-5352
E-mail：yamamoto@jswe.or.jp

内 容

「身近な水にまつわる話題」

(身近な水に関する問題とトピックの紹介)

国際連合大学副学長 安井 至

「水の浄化にまつわる微生物の働き」

(微生物による環境浄化の原理と実際について)

日本大学大学院総合科学研究科 矢木修身

「機能水の種類としくみー殺菌効果を中心にー」

(殺菌・洗浄効果を有する，機能水の原理や利用例について)

(財)機能水研究振興財団 堀田国元

「身近に存在する水処理のしくみ」

(浄水器などで利用される技術の原理について)

山形大学理学部物質生命科学科 天羽優子

「教育現場での水にまつわる話題」

(水を題材とした環境教育の実際と問題点について)

岩手県立大学総合政策学部 山田一裕

※講師の都合等で一部変更となる場合がある。