

排ガス中有機ハロゲン化合物濃度の総括的測定にもとづいたダイオキシン類濃度の推定と管理

○川本克也¹、今泉隆志²、藤吉秀昭³、田中 勝⁴

¹ 独立行政法人国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター

² 関東学院大学大学院工学研究科

³ 財団法人日本環境衛生センター環境工学部

⁴ 岡山大学大学院自然科学研究科

概要：焼却排ガス中ダイオキシン類濃度について、測定が簡便でかつ迅速な有機ハロゲン化合物濃度の総括的な測定値 (TOX) を用いて推定し、またこれを焼却施設の運転管理に結びつける手法を評価・検討した。従来得られていなかった同一焼却炉での多くのデータを蓄積し、今後の対応が求められる非常に低い濃度レベルの測定も可能であることを確認した。ダイオキシン類濃度の間接的な推定に関しては、1/5～5 倍程度のばらつきがあるものの相関係数 0.94 の相関を得た。一方、焼却施設排ガス処理の操作因子である集じん装置温度および煙道への活性炭注入量が、ダイオキシン類濃度および TOX にかなり類似した影響を与えることを見出し、このことから代替指標としての TOX の有用性を確認した。

キーワード：有機ハロゲン化合物濃度、ダイオキシン類、代替指標、運転管理、排ガスモニタリング

1 はじめに

ダイオキシン類に対する排ガス規制が廃棄物の焼却施設に対してだけでなく、種々の産業分野で広範に実施されてきたが、さらに平成 14 年 12 月からの恒常的な規制値適用を前にして排ガスの測定あるいは日常的なモニタリングの重要度がますます高まっている。しかし、周知のようにダイオキシン類の精密測定には多くの費用、時間、熟練を要する。この課題に対しては 2 通りの対応が考えられるが、それは 1) ダイオキシン類の測定操作を簡略にすること、2) 迅速かつ簡便な測定が可能なダイオキシン類の代替指標を利用すること、である。前者に関しては、抽出や濃縮・クリーンアップといった分析の前処理工程を簡略化して短時間に行えるような工夫がされつつある。一方、後者に関しては、低濃度レベルや通常の焼却以外では一酸化炭素との相関が見られないことから、生成前駆物質のクロロベンゼン類やクロロフェノール類¹⁾、全有機ハロゲン化合物 (TOX)²⁾、あるいは半・難揮発性有機ハロゲン化合物 (SNVOX)³⁾ などがそれぞれの視点で検討されている。

本研究では、より多くの実施で日常的に適用する上では測定を実施する方法の簡便さが最重要であるとの観点から、従来の TOX と表現される排ガス成分の測定によりながら、実際の焼却プラント排ガスへの適用例を多数蓄積した。また、活性炭噴霧などの排ガス処理操作に対する応答を、有機ハロゲン化合物量とダイオキシン類濃度の測定を通して比較・検討した。これらにより、日常的なダイオキシン類低減化に関する管理手法を開発することを目的とした。

2 調査および実験

2.1 排ガス測定施設

排ガスの測定は、一般廃棄物焼却施設準連続燃焼方式のストーカ炉 (40.5t/16h) において主として行ったが、他に全連続燃焼方式のストーカ炉 (400t/24h) 2 施設においても行った。Fig.1 に準連続式施設のフローと排ガスのサンプリングを行った位置を模式的に示す。全連続方式の施設でも同様にサンプリングを行った。バグフィルターは通常入口温度 180°C 前後で運転され、また塩化水素およびダイオキシン類などの有害物質除去のため、消石灰と活性炭からなる有害物質除去剤をバグフィルター入口部の煙道に設定値 $200 \text{ mg/m}^3 \text{ N}$ で噴霧している。

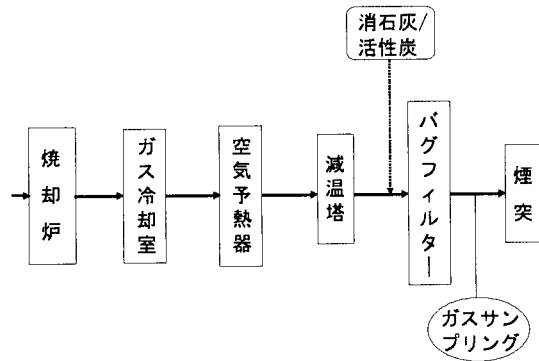


Fig.1 準連続式焼却施設のフローと排ガスサンプリング点

2.2 実験方法

焼却施設の運転条件とダイオキシン類をはじめとする排ガス因子との関係を探るために、Table 1 に示すような条件を設定した。操作上の因子は温度、活性炭注入 (煙道内噴霧) 量、通常の可燃ごみと異なる廃棄物の混入などである。

Table 1 実験条件の概要

温度 (°C)	活性炭注入量 ($\text{mg/m}^3 \text{ N}$)	燃焼安定性
160 - 200	50, 200	安定
180	50 - 200	安定
180	100 - 200	不安定

2.3 排ガスサンプリング方法

有機ハロゲン化合物濃度測定のための排ガスサンプリングは、Fig.2 に示す構成で行った。ドレン水を除去した後のガスを活性炭充填カラムに通し、含まれる成分を吸着捕集する。充填されている活性炭は 1 本あたり 500 mg であり、とくにハロゲン量ブランクを低くした ($<4 \mu\text{g-Cl/g}$) 粒径約 1 mm の粒状活性炭である。サンプリング時には、活性炭充填カラムを 3 本直列に連結して行った。サンプリング時間はダイオキシン類の測定と同じく 4 時間とした。ガスの全採取量は、毎分 5~8 L の流量で 1.2~1.9 m^3 程度となった。最初的气体洗浄ビンにおいて、ドレン水とともに主に水溶性で難揮発性の成分を捕捉し、その後活性炭充填カラムによって主に非水溶性で揮発性の成分を吸着させ、この両方に含まれる有機ハロゲン量を測定した。

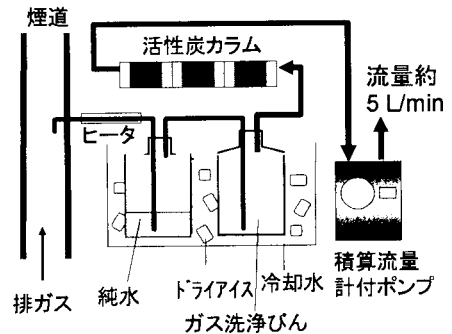


Fig.2 排ガスサンプリング方法

なお、ダイオキシン類については、JIS K 0311 で定められた方法にしたがってサンプリングおよび分析を行った。

2.4 分析方法

ガス状試料中有機成分を捕集した粒状活性炭充填カラムには、0.8 % (W/W) 硝酸カリウム水溶液と純水を各 20 ml 通液し、無機ハロゲン成分をあらかじめ除去する。その後、カラムに窒素ガスをパージして乾燥させた後、全有機ハロゲン測定装置 ((株)ダイアインツルメンツ製 TOX-100 型全有機ハロゲン分析装置) による測定に移る。この装置では、前処理の済んだ試料を石英製試料ポートに移し、ポートごと試料導入口より挿入してアルゴン気流中でゆっくりと熱分解させた後、酸素気流中で完全に燃焼させる。電気炉内温度は約 900°C である。燃焼により生成したハロゲン化水素は水中でハロゲンイオンとなり、これが銀イオンを用いた滴定法によって定量され、塩素換算値 ($\mu\text{g-Cl/m}^3$) として表示される。

3 結果と考察

3.1 ダイオキシン類および有機ハロゲン化合物濃度

准連続方式のストーカ炉において16の測定データ、全連続方式において12のデータが得られた。Table 2に前者の一部を示す。いずれの施設も比較的新しく建設されたものであり、ダイオキシン類は酸素12%換算

Table 2 排ガス中ダイオキシン類および有機ハロゲン化合物濃度測定結果(一部)

温度 (°C)	活性炭注入量 (mg/m ³ N)	ダイオキシン類濃度			有機ハロゲン化合物濃度 (μg-Cl/m ³ N@12% O ₂)
		(ng/m ³ N@12%O ₂)	(ng-TEQ/m ³ N) ^a	(ng-TEQ/m ³ N) ^b	
165	45	6.6	0.0062	0.058	100
180	54	14	0.036	0.13	130
198	57	53	0.41	0.42	100
164	61	5.7	0.0035	0.069	90
183	71	27	0.25	0.27	80
196	82	41	0.27	0.34	170
179	80	29	0.27	0.28	150
180	120	17	0.074	0.16	130
181	148	13	0.067	0.13	100
181	200	15	0.058	0.14	100

a: 定量下限値未満の実測濃度を0として算出した値。

b: 検出下限以上の値はそのままその値を用い、検出下限未満のものは検出下限の1/2の値を用いて算出した値。

濃度で准連続方式炉において5.7~53 ng/m³N、毒性等量では0.0035~0.41 ng-TEQ/m³N(表中脚注aの検出限界未満を0としたときの値)であり、濃度レベルとして従来の一般的な値と比較すると低かった。一方、全連続方式炉については、換算濃度で0.30~1.5 ng/m³N、毒性等量で0.00018~0.017 ng-TEQ/m³Nとさらに低濃度であった。今後、ダイオキシン類の発生抑制や排ガス処理の高度化が進行すると予想されることから、本研究での対象施設は将来的な状況に近いと思われる。また、PCDDs/DFsの同族体分布は、Fig.3に准連続方式炉の排ガスについて示すように、PCDDsの方がPCDFsに比較して高濃度であること、PCDDsのうちでは6塩化物がもっとも高濃度で低塩素化または高塩素化するほど濃度が低くなる分布を示すことという特徴がみられた。活性炭注入量を変化させた場合も同族体分布への影響は認められなかった。全16データで非常によく類似した組成を示したことから、燃焼状態の極端な変動はないと推測された。

有機ハロゲン化合物濃度に関しては、准連続方式炉において80~170 μg-Cl/m³N@12% O₂、全連続方式炉において10~35 μg-Cl/m³N@12% O₂となり、ダイオキシン類に比較して10³~10⁴倍の濃度レベルにあった。適用した測定方法から、この有機ハロゲン化合物濃度には、ダイオキシン類などの高沸点成分以上にクロロベンゼン類などの中沸点成分および脂肪族塩素化合物などの低沸点成分が含まれるものと考えられる。

3.2 有機ハロゲン化合物濃度とダイオキシン類濃度の関係

Fig.4に両者の関係を換算濃度および毒性等量別に示す。毒性等量については、Table 2中の脚注bの方法で計算した値である。また、これらをもとに式表示すると(1)および(2)式ようになる。

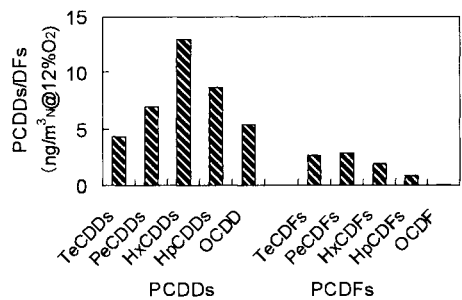


Fig.3 准連続方式炉排ガス中PCDDs/DFsの典型的同族体分布

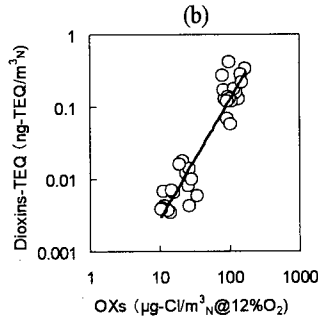
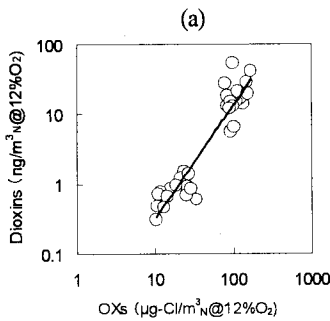


Fig.4 有機ハロゲン化合物濃度 (OXs) とダイオキシン類濃度との関係
(a) 換算濃度, (b) 毒性等量

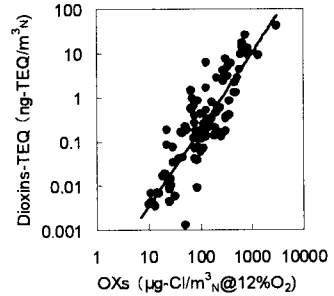


Fig.5 従来のデータを含めた有機ハロゲン化合物濃度 (OXs) とダイオキシン類濃度との関係

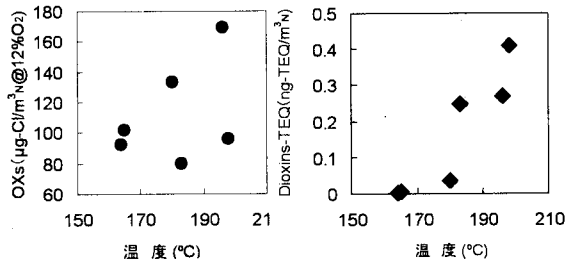
$$\text{Dioxins} = 0.0075 (\text{OXs})^{1.63} \quad (R = 0.94) \quad (1)$$

$$\text{Dioxins-TEQ} = 1.7E-05 (\text{OXs})^{1.78} \quad (R = 0.94) \quad (2)$$

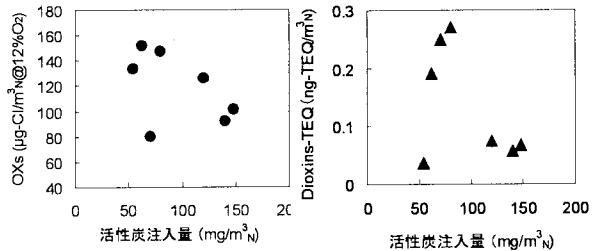
種々の変動要因をもった実施設での測定であり、1/5~5 倍程度のばらつきは認められるものの、有機ハロゲン化合物濃度にもとづくダイオキシン類濃度の推定を可能とする関係が得られた。なお、Fig.5 には、従来より多数の焼却施設で測定された両者のデータ⁴⁾の中からストーカ炉について整理した関係を示す (R = 0.92)。幅広い濃度範囲で両濃度間に一定の関係があることが認められる。

3.3 焼却施設運転条件と有機ハロゲン化合物・ダイオキシン類濃度の関係

バグフィルターによるダイオキシン類除去の主要な因子である温度と活性炭注入量の変化に対する有機ハロゲン化合物およびダイオキシン類濃度の変化を Fig.6 に示す。温度については両排ガス成分とも類似した変化を示したが、活性炭注入量については両者の変化のパターンにやや相違がみられた。



謝辞：全連続方式炉での排ガスデータ取得にご協力いただいた日本鋼管 (株) および三菱重工業 (株)、また准連続式炉での測定に際し種々ご協力いただいた三機工業 (株) の各社に感謝申し上げます。



また、本研究は平成 13 年度廃棄物処理等科学研究事業の「ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究」の一環として行われた。ここに記して謝意を表す。

Fig.6 温度および活性炭注入量の変化にもなう有機ハロゲン化合物濃度、ダイオキシン類濃度の変化

参考文献

- 1) M. Tanaka et al.: ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 54, 222-225 (2001)
- 2) K. Kawamoto: *ibid.*, Vol. 40, 157-160 (1999)
- 3) M. Kato et al.: Environ. Sci. Technol., Vol. 34, 4071-4075 (2000)
- 4) 川本克也ら：第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 691-693 (2000)