

DXN 類のオンラインモニタの動向

○橋本宏明¹、山田益義²、齊藤拓³、阪本将三¹

1. 日立那珂エレクトロニクス(株)
2. (株)日立製作所 中央研究所
3. (株)日立ハイテクノロジーズ

概要: ダイオキシン前駆体モニタ (CP-2000) は、大気圧化学イオン源 (APCI) とイオントラップ型質量分析計 (3DQMS) を用い、ごみ焼却場などの燃焼排ガスに含まれるクロロフェノールやクロロベンゼンなどのダイオキシン前駆体を連続測定する装置である。排ガス内の夾雑成分中から高選択的、高感度に微量の前駆体を1分以内で測定し、長期連続運転が可能である。種々のごみ焼却場にて CP-2000 を用いて、燃焼管理及び低減設備の有効性を確認した。また、平成13年に「特別措置法」が施行されたポリ塩化ビフェニル (PCB) 処理の安全性確保のため、処理設備や周辺地域での CP-2000 を用いたオンライン連続モニタリングの実現可能性の見通しを得た。

キーワード: ダイオキシン, APCI, 3DQMS, PCB, オンライン計測

1 はじめに

平成14年12月からの「ダイオキシン類対策特別措置法」の排出規制強化に伴い、各焼却施設ではダイオキシン削減対策が進んでいる。我々はこれまで、ごみ焼却場や一般産業廃棄物焼却場において、CP-2000 を用いたダイオキシン低減のための燃焼管理及び低減設備の有効性の検証を行ってきた¹⁾。また、中・小型炉を中心に導入されている、比較的安価なダイオキシン抑制薬剤と CP-2000 を併用することで、薬剤投入量を最適化し、効率的で経済的な運転管理を実現できることを確認した。

一方、平成13年7月に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が施行され、従来保管し続けていた PCB 廃棄物の15年以内での処理が義務付けられた。これらは、環境事業団が処理設備を整備し、処理を受託する形で進む予定である。PCB にはダイオキシン類に分類されるコプラナー PCB が含まれるため、環境保全、安全性の確保のため、処理設備や周辺地域での連続モニタリング装置の必要性が論じられている。ここでは、CP-2000 による今までの検証結果と PCB オンライン連続モニタリングの実現可能性に対しての評価を行った。

2 ダイオキシン前駆体モニタ

CP-2000 は、焼却設備の煙道より直接排ガスを取り込み、ダイオキシン前駆体を測定する装置である²⁾。図1に装置構成概略を、図2に内部構造を示す。吸引ポンプにより煙道からサンプリングされた排ガスは、フィルタ、冷却除湿器などの前処理装置を経由し、加熱配管を通して、装置内に導入される。次に、大気圧化学イオン源でのコロナ放電によりイオン化され、イオントラップ型質量分析計で分析される。負の大気圧

イオン化でトリクロロフェノール (TCP) を、正の大気圧イオン化でジクロロベンゼン (DCB) をそれぞれ測定する。排ガス測定時はノーメンテで2ヶ月以上の連続運転を実現しており、屋外での使用に関しても信頼性が高い。

主な特徴は以下の通りである。

- ・高感度検出 (多段質量分析法 MS/MS、定量下限 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$)
- ・オンラインリアルタイム測定 (1分以内の高速測定)
- ・自動校正機能 (2,4,6-TCP- ^{13}C 置換体、1,4-DCB- ^{13}C 置換体により、
排ガス成分変動、装置感度変化、導入系でのロスなどを自動校正)
- ・停電、瞬停時の自動復帰 (データ保護、装置自動起動・測定再開)
- ・簡単な操作 (電源を投入するだけで、自動的に測定開始)
- ・容易なメンテナンス (フィルタ交換、廃液処理、針電極交換などが数ヶ月に一度、
遠隔監視などリモートメンテナンス機能)

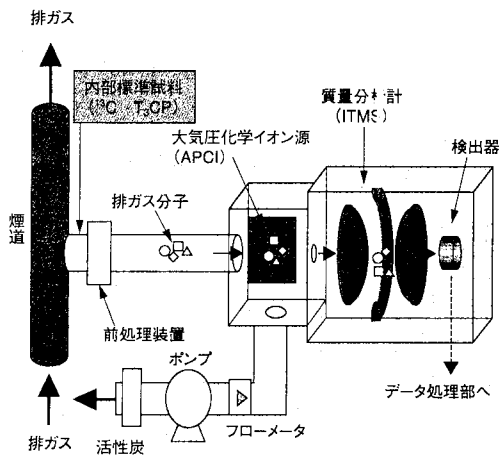


図 1 CP-2000 の装置構成概略

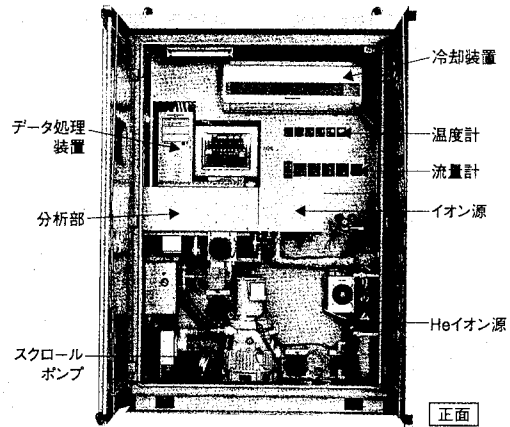


図 2 内部構造

3 焼却設備への適用事例

CO と TCP の濃度変化の例を図 3 に示す。CO 濃度は、焼却炉既設の CO 計により測定した値である。CO 濃度は休日、平日ともほぼ安定した値を示しているが、TCP では挙動が異なる。ごみ処理の特性として、平日は収集したばかりのごみが炉内に投入される場合が多いが、休日のごみの収集量が少ないため、収集したばかりのごみが投入されることは少ない。つまり、これらの挙動の違いは、ごみがピット内で十分に均質化されたかどうかによるものと考えられ、ごみの均質化の有効性が確認できた。

また、図 4 は薬剤投入時の TCP の挙動を CP-2000 にて確認したものである。実験を行った焼却炉の規模は焼却量 $300\text{t}/\text{日} \times 2$ 基、使用薬剤は、酸化鉄系触媒 (活性フェロキサイド TIC) (戸田工業(株)製) であり、電気集塵機前段に投入することにより、DXN の生成を抑制できる。薬剤投入量と TCP 挙動との間に高い相関が見られた。さらに、DXN と TCP の相関を用いることにより、DXN 規制値をクリアするための最適薬剤供給量を見積もることができ、効率的な運転管理が可能となる。

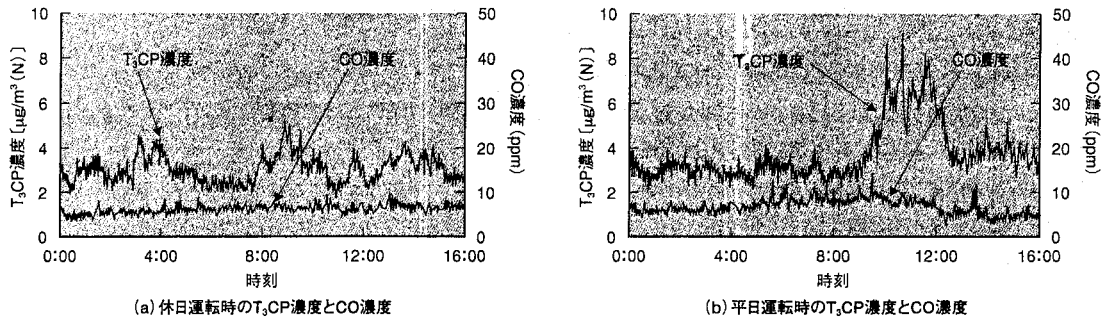


図3 COとTCPの濃度変化

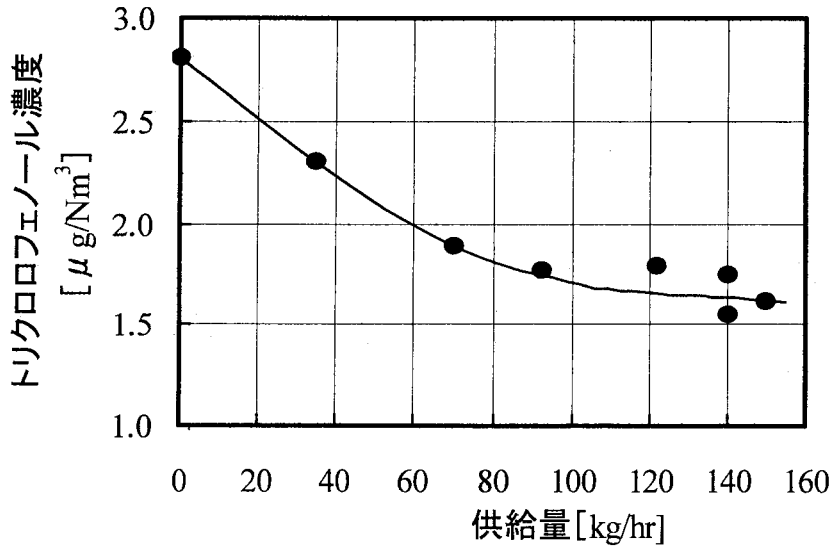


図4 薬剤投入量とTCPの濃度変化

4 PCB測定方法

PCBには、合計209種類の異性体が存在するが、PCBの規制値は、異性体別の重み付けが無く濃度の総和として規制されている。PCB公定分析法によると、前処理後、高分解能GC/MSで分析することになっているが、約1週間程度要する。簡易分析法などを用いても、数日は必要となるので、緊急時に備えたりリアルタイムモニタによる常時監視という目的には適さない。

CP-2000によるPCB測定は、ダイオキシン前駆体と同様に、ガスを加熱配管により直接装置内に導入し、正/負両方のイオン化を自動的に切替えて行う。負のイオン化では、試料を高選択的にイオン化するが、正のイオン化は物質の違いによる選択性が低いので、質量スペクトル上に測定対象物と同じ質量数を持つケミカルノイズが重なる可能性が高い。但し、生成した正イオンは、本装置の特徴である多段質量分析法(MS/MS)により容易に、必要なイオンとケミカルノイズとの切り分けを行うことができるため、S/N比の向上が可能である。

5 PCB 測定結果

図5に、大気中でKC-300~600の蒸気を発生させ、測定したPCBの質量スペクトルを示す。

正イオン化の場合は M^+ 、負イオン化の場合は $(M-Cl+O)^-$ の形のイオンが生成し、正イオン M^+ からは、MS/MSにより塩素原子が脱離したフラグメントイオン $(M-Cl)^+$ が生成する。MS/MSにより、定量下限値が約2倍向上する。正のイオン化では、塩素数の増加に伴い感度が低下するのに対し、負のイオン化では、感度が向上した。正イオン化と負イオン化を切替えることにより、2~7塩素化までのPCB総量を15分で約 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 、1分以内で $10 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ の定量下限で測定できる。³⁾

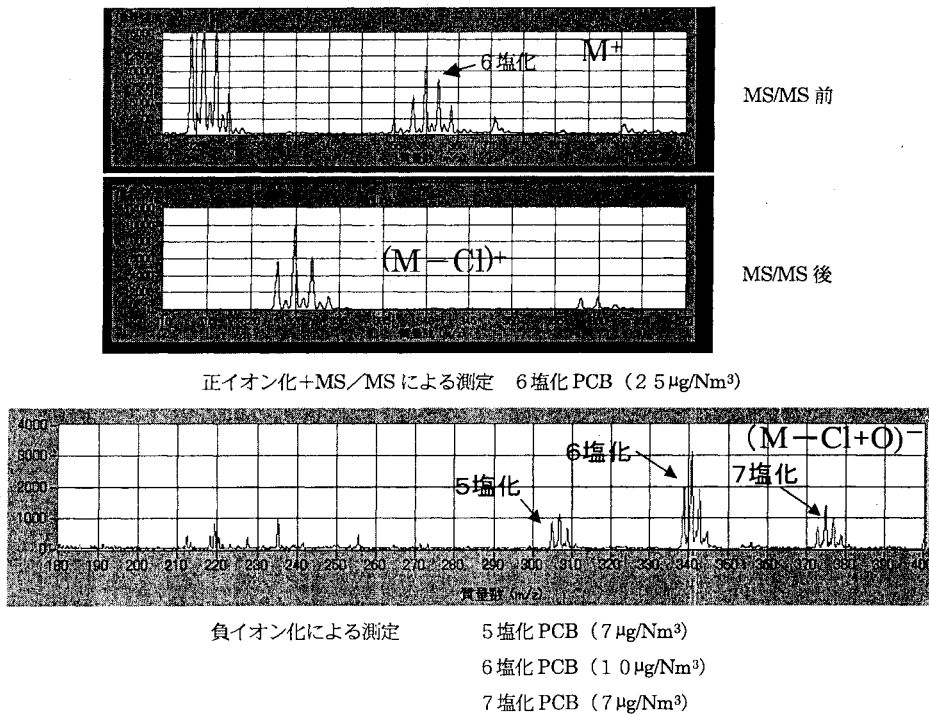


図5 PCBの質量スペクトル

6 おわりに

本研究では、CP-2000を焼却設備に設置し、TCPやDCBを連続モニタリングすることで、燃焼制御方法や薬剤投入により、どのような効果が得られるかを確認し、CP-2000の有効性を確認することが出来た。またCP-2000を用い、大気中のPCBを連続的にモニタリング出来ることを実験的に確認した。今後、感度向上(新規炉対応)、測定時間の短縮(PCB対応)、定量値の精度向上などを進めることによって、装置としての完成度を上げていく。更には、PCB処理プラントでの実排ガスを測定することにより、夾雑物存在下での感度確認、公定法との定量値比較などを行う。

参考文献

- 1) 堀嘉成 他、第11回廃棄物学会研究発表会論文集、2000
- 2) 山田益義 他、第11回廃棄物学会研究発表会論文集、2000
- 3) 山田益義 他、PCBオンラインモニタリング技術の開発、日本環境化学会主催第11回化学討論会、2002