

ごみ焼却炉排出ダイオキシン類の 連続モニタリング方法の検討

田中 勝*、藤吉秀昭**、畑澤 智***、
○永野英樹****、岩崎敏彦****、横山 隆****

*岡山大学環境理工学部

** (財) 日本環境衛生センター

***横浜市環境事業局

****日本鋼管(株)

概要：ごみ焼却炉等から排出されるダイオキシン類を連続モニタリングすることを目的に、ダイオキシン類の代替指標の1つとされるクロロベンゼン類に着目してその代替指標性を検証した結果、高い相関関係が得られ、高精度でダイオキシン類濃度を推定できる可能性が示された。また従来、燃焼状態の指標として使用されているCO濃度との関連についても調査を行ったところ、クロロベンゼン類濃度の方がCO濃度の変動よりも高感度に変動していることが確認された。ごみ焼却炉の燃焼状態把握と燃焼制御にクロロベンゼン類濃度を指標とすることにより、ダイオキシン類低減化に繋がる可能性が示された。

キーワード：ダイオキシン類、クロロベンゼン類、モニタリング、CO濃度、燃焼状態

1. はじめに

ごみ焼却炉などから排出されるダイオキシン類の排出量を制御し、低減することが社会的急務となっている。法改正により1年1回のダイオキシン類測定が義務付けられている。ごみ焼却炉から発生するダイオキシン類を低減するためには、1年1回の定期的なダイオキシン類測定だけでなく、積極的にダイオキシン類排出量を把握し、操業管理に結びつけることが必要である。こうしたことから、ダイオキシン類の迅速測定やモニタリングの重要性が高まっている。一方で、ダイオキシン類の分析には多大な人手と時間及び費用がかかることが指摘されている。現在は、排ガスなどをサンプリングし、分析室に持ち帰り煩雑な前処理を行い、高分解能GC-MS装置を用いた分析を行う必要がある。さらに結果が得られるまでには1ヶ月以上の時間と多大な費用が必要である。操業管理に積極的に結びつけるためには、稼働施設にて直接ダイオキシン類排出量を監視することが有効であるが、そのためのダイオキシン類の直接迅速分析技術は現在のところ確立されていない。

そこで本研究では、ダイオキシン類と高度な相関があるといわれるクロロベンゼン類に着目し、実稼働ごみ焼却施設において、ダイオキシン前駆体分析計を用いてクロロベンゼン類をのべ70日間にわたり測定し、ダイオキシン類の代替指標性の評価を行い、その有効性を確認したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

(1) ダイオキシン前駆体分析計

排ガス中のクロロベンゼン類の連続測定は、NKK-東亜DKK社製作のダイオキシン前駆体分析計(GDX-2000型)を用いた。

図 1 にダイオキシン前駆体分析計の装置構成を示す。本装置は、昇温型プロセスガスクロマトグラフに非放射線源型 ECD 検出器（電子捕獲型検出器）と試料濃縮機構を組み込んだ分析計本体と、焼却炉の煙道から排ガス試料を採取する加熱サンプリングプローブ・チューブから構成されている^{1)~5)}。装置は制御部・濃縮部・分析部に分かれており、煙道からサンプリングチューブを通して採取された排ガス試料は、濃縮部で濃縮された後、分析部で分離・定量される。クロロベンゼン類測定周期は 60 分周期以内で実施可能である。

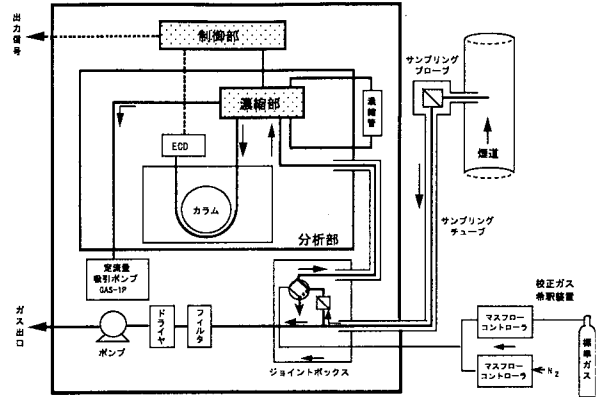


図 1：ダイオキシン前駆体分析計の装置構成図

ダイオキシン前駆体分析計は、実稼動施設における連続測定が可能であり、これまでに実稼動ごみ焼却施設における 1 ヶ月程度の連続測定実績を多く持っている。

(2) 排ガス中クロロベンゼン類の測定

排ガスの連続測定を行った実稼動ごみ焼却施設は、焼却規模：300T/day、燃焼方式：ストーカ式全連炉である。排ガスは電気集塵機出口ダクト部から採取した。

ダイオキシン前駆体分析計は、排ガス試料を 900mL (30ml/min、30 分間) 採取し、60 分周期で連続測定を実施した。表 1 にダイオキシン前駆体分析計の測定条件を示した。

また、ダイオキシン前駆体分析計の測定とあわせ、ダイオキシン類濃度との相関調査を行うため、ダイオキシン類のサンプリングを実施した。この際、ごみ焼却施設の操業条件を適宜変更した。サンプリング後のダイオキシン類の分析については、公定法 (JIS K 0311) に従い実施した。

表 1：分析計によるダイオキシン前駆体測定条件

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

3. 結果と考察

(1) クロロベンゼン類の連続測定結果

ダイオキシン前駆体分析計による電気集塵機出口排ガス中のクロロベンゼン類の測定は合計で 70 日間実施した。図 2 に測定結果の 1 例として連続測定された 1,2,4-トリクロロベンゼンの測定期間中の濃度推移を示す。測定期間内に 0~15 μg/m³ の間で変動していることが認められた。

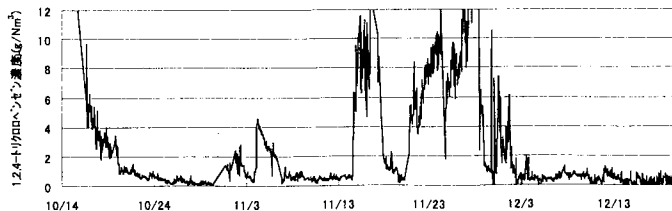


図 2：1,2,4-トリクロロベンゼンの濃度推移図

(2) クロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度との相関

クロロベンゼン類濃度の連続測定値と公定法によるダイオキシン類濃度との相関調査を行った。表2に相関調査を行ったクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度との相関係数を示した。今回調査を行ったクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度との相関関係に差があることから、高精度にダイオキシン類濃度を推定するためには、最も高い相関関係にあるクロロベンゼンを選定することが重要である。最も相関の高い1,2,4-トリクロロベンゼンの相関係数は0.97(酸素12%換算値)であった(図3)。この相関関係を用いて、ダイオキシン類濃度(毒性換算値)の推定を行った。推定式は式1で示された。

$$[DXN] = 37 * [TrCB]^{0.23} \quad (式1)$$

ここで、[DXN]はダイオキシン類濃度(毒性換算値): ng-TEQ/Nm³、[TrCB]は1,2,4-トリクロロベンゼン濃度: μg/Nm³を示す。

実測した1,2,4-トリクロロベンゼン濃度から、ダイオキシン類濃度推定値を算出した結果、本試験工場においては、ダイオキシン類濃度(毒性換算値)は、0.5~1.0ng-TEQ/Nm³で推移していることが推定された。

このように、対象工場においてクロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度との相関関係をあらかじめ求めておけば、以後、相関式を用いてダイオキシン類濃度を推定することが可能となる。

表2: クロロベンゼン類とダイオキシン類濃度との相関係数

クロロベンゼン類	酸素12%換算値	毒性換算値
1,2,4-トリクロロベンゼン	0.97	0.91
1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	0.76	0.66
ペンタクロロベンゼン	0.88	0.80

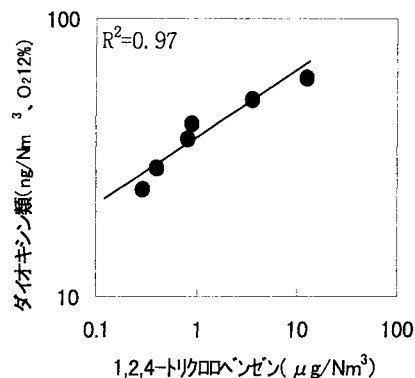


図3: 1,2,4-トリクロロベンゼンとダイオキシン類濃度との相関

(3) クロロベンゼン類測定の燃焼管理への適用可能性

図4に試験時の1,2,4-トリクロロベンゼン濃度と従来燃焼状態の指標とされるCO濃度との推移を示す。クロロベンゼン濃度とCO濃度の変動は異なることが認められた。CO濃度が安定している場合でもクロロベンゼン類が排出されている場合などが確認され、CO濃度の排出が抑制されている場合においてもダイオキシン類は多く排出される可能性がある。COよりもダイオキシン類に近い構造をもったクロロベンゼン類を指標とした燃焼管理を適用することで、ダイオキシン類の排出量を低減できる可能性がある。

4. まとめ

ダイオキシン前駆体分析計を用いた実稼動ごみ焼却施設における連続測定を行った結果、以下のことが判明した。

- ①クロロベンゼン類濃度とダイオキシン類濃度との相関調査により最も相関の高い1,2,4-トリクロロベンゼンの相関係数が0.97と高く、高精度でダイオキシン類濃度を推定できる可能性が示された。
- ②クロロベンゼン類異性体によりダイオキシン類濃度との相関関係に差があり、高精度にダイオキシン類濃度を推定するためには、最も高い相関関係にあるクロロベンゼン類を選定する必要がある。
- ③クロロベンゼン類濃度変動と従来燃焼制御で用いられたCO濃度変動は大きく異なり、COよりもダイオキシン類の構造に近いクロロベンゼン類を燃焼管理に適用することで、ダイオキシン類排出量をより低減できる可能性がある。

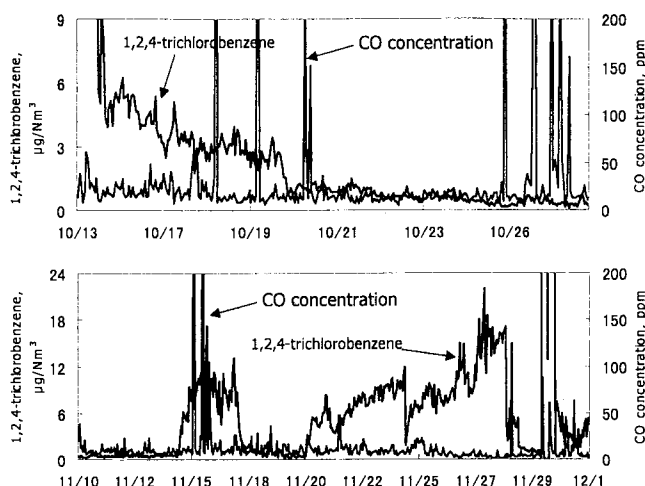


図 4 : 1,2,4-トリクロロベンゼンと CO 濃度の推移図

最後に、本研究は平成 12 年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）「ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究」の補助を受けて行ったものであり、本研究の実施にご協力いただきました関係者各位に深く感謝します。

【参考文献】

- 1) M. Tanaka et al., “INVESTIGATION ON INTEGRATION OF DIOXINS ABATEMENT TECHNOLOGY”, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 54, pp266-269 (2001)
- 2) M. Tanaka et al., “EVALUATION OF SUBSTITUTED INDEXES FOR CHLOROBENZENES USING DIOXIN PRECURSOR ANALYZER”, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 54, pp222-225 (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, pp768-770 (2001)
- 4) M. Tanaka et al., “EVALUATION OF SUBSTITUTED INDEXES FOR CHLOROBENZENES USING DIOXIN PRECURSOR ANALYZER”, Proceeding of the 10th Pacific Basin Conference on Hazardous Waste, pp428-431 (2001)
- 5) 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, pp276-278 (2002)