

研究課題名 = ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究

研究期間（西暦） = 2000-2002

代表研究者名 = 田中勝（岡山大学）

共同研究者名 = 藤吉秀昭（（財）日本環境衛生センター）、川本克也（国立環境研究所）

研究目的 = ごみ焼却施設ではダイオキシン類の排出抑制を狙いとして設備の高度化が図られている。これにより設備コストが増大すると共に管理すべき運転項目も増えてきている。これらの項目には相互にトレードオフの関係にあるものが多いため、これらのバランスを図り最適な状態を維持することが要求されている。加えて施設周辺住民の間には運転管理が失敗したときのダイオキシン類の非意図的な生成と環境放出の可能性に関して根深い不信感が存在する。この様な不信感を解消し安全な施設運営に対する信頼感を勝ち取るには、排ガス中のダイオキシン類の排出状態を連続的にモニターし、かつその量が多くなったときに運転制御により排出量を削減できるシステムの開発が求められている。

ダイオキシン類を迅速に測定する方法として、ダイオキシン類を直接に測定する方法とダイオキシン類の代替指標を測定してダイオキシン類濃度を推定する方法とがある。前者はまだ原理的な可能性が提案されているだけであることから、本研究では実現性の高い方法としてダイオキシン類代替指標の連続迅速測定法の検討を主に行うことを目的とした。また、代替指標のダイオキシン類濃度との相関性を種々の焼却炉において検討すると同時に燃焼状態を人為的に大きく変化させたときの代替指標の有効性をチェックし、ごみ焼却施設の管理を最適化するための総合的な運転制御システムを構築することを試みた。

研究方法 = 田中、藤吉、川本の3グループがそれぞれのアプローチから研究を行った。

ダイオキシン類の連続迅速測定法確立のためにクロロベンゼン類をその代替指標として選びその連続測定法を確立し（具体的には真空紫外光イオン化質量分析法（VUVI-TOFMS法）とカラム吸着ガスクロマト法（ECD法））、その値からダイオキシン類濃度を精度よく推定する方法、およびそれらの値を燃焼制御へ利用する方法を開発する。この連続測定方法の確立により連続的で長期的なダイオキシン類の排出挙動を調査しダイオキシン類生成に大きな影響を持つ運転管理要素を明らかにする。更に、ダイオキシン類の代替指標として総合的な汚染指標になる可能性を持つOXs（有機性総括ハロゲン化合物）を取り上げ、同様にダイオキシン類濃度推定への有効性を調査すると同時にその値を使ったダイオキシン類排出低減のための運転管理方法の確立を試みた。

田中グループの研究では、ガス冷後の排ガス中のダイオキシン類濃度をその代替指標であるクロロベンゼン類濃度から精度良く推定することで燃焼制御システムの高度化を図り、藤吉グループと川本グループの研究では、排ガス処理後の代替指標を測定することにより処理システム全体におけるダイオキシン類の除去・分解や再合成を含めた総合的な運転管

理システムを構築することにより日常的なダイオキシン類の排出を抑制し、同時に排出状況を連続的にモニターすることをねらいとした。

結果と考察 = 田中グループのダイオキシン類代替指標の連続測定方法確立については、VUVI - TOFMS 法により炉出口において極微量のトリクロロベンゼン類を高い時間分解能で連続測定することに成功した。本方法では時間分解能が高いことから排ガス温度の高いゾーンでのダイオキシン類およびその前駆体類の生成と消滅のダイナミックな過程が測定できることを示した。炉の操作量に対する T3CB 濃度変化を観測した結果、炉出口の T3CB 濃度を低減するには炉の一次・二次空気比を最適にすること、炉温を高温に維持することが効果的であることを見出した。一方、ダイオキシン類の直接計測に関しては実焼却炉並びに小型ストーカ炉において P5CDF 同族体をオンラインで直接計測し、その値からダイオキシン類毒性等量を求める方法を開発したが、この値は排出基準値程度の濃度領域では公定法による値と良い相関が得られた。

藤吉グループの排ガス中クロロベンゼン類連続測定装置は、実稼働焼却炉において6ヶ月に及ぶ連続測定を精度よく行うことができ実用性の確認が出来た。初年度の既設炉ではダイオキシン類濃度と1,2,4-トリクロロベンゼン濃度との高い相関を確認し(相関係数:0.98)、ダイオキシン類排出量1.0ng-TEQ/m³N程度の焼却炉では十分にダイオキシン類推定指標として使用可能であることを示した。新設炉ではダイオキシン類濃度と1,2,4,5-テトラクロロベンゼン濃度との相関(H13年度、相関係数:0.55)及び1,2,4-トリクロロベンゼン濃度との相関(H14年度、相関係数:0.62)が得られ、ダイオキシン類排出量の警告用にクロロベンゼン類濃度が使用できる可能性を示した。また、この長期にわたるクロロベンゼンの測定により次のような貴重な運転管理上の知見も得られた。

- ・ 立ち上げ時や燃焼状態変動時に比較的長期にわたってクロロベンゼン類の発生が観測されること、これはCO濃度の値がかなり短時間で安定化するのに対して明らかに異なるパターンを示していた。これらの不安定な状態はダイオキシン類も多く生成していることを確認した。
- ・ このCOとクロロベンゼン類との発生挙動の差異はダイオキシン類の1次生成と2次生成の差を示していると推察された。
- ・ 今後ダイオキシン類発生の少ない対策炉においては、ダイオキシン類2次生成の抑制が大きな課題となるためクロロベンゼン類をその指標として運転管理に用いることが有効であることを示した。

川本グループでは5か所の焼却施設の排ガス測定を通じて、有機ハロゲン化合物に含まれるハロゲン量の総括測定値の適用性を種々検討した結果、対象となる現実の排ガスには多くの変動因子があり、また、ダイオキシン類についても濃度レベルの低さや測定値の再現性などの課題があることから、どのような場合にも適用できる代替指標を見出すことは現状では困難な点が多いことを示した。しかし、あるレベル以上では両者に相関が認められ、排ガス中のダイオキシン類がある濃度レベル以下にあるという確実さの情報を代替指標が与えることを明確にすることができた。

第2年度にストーカ炉3施設で測定を行い、もっとも多くのデータを取得した准連炉での相関係数は概ね0.8となった。大規模な全連ストーカ炉を含む3焼却施設のデータを総

合すると以下の関係式が得られた。

$$DXN = 0.0075 (OX_s)^{1.63} \quad (R^2 = 0.89) \quad (1)$$

$$DXN_{TEQ} = 6.5E-05 (OX_s)^{1.65} \quad (R^2 = 0.89) \quad (2)$$

ここに、DXN：ダイオキシン類酸素 12% 換算濃度 (ng / m³_N@12%O₂)、OX_s：OX_s 酸素 12% 換算濃度 (μg / m³_N@12%O₂)、DXN_{TEQ}：ダイオキシン類毒性等量 (ng-TEQ / m³_N) である。

ダイオキシン類低減管理への適用方法としてダイオキシン類の排ガス中濃度が規制値以下に保たれているかどうかを代替指標の迅速な測定により確認し、その状況に応じて集じん器運転温度や活性炭注入の制御などについて判断し、日常的な運転管理に役立つ方法を提案した。OX_s とダイオキシン類とのデータをもとにダイオキシン類濃度がある値以下となる確率を表す方法を提示した。平成 13 年度に測定された OX_s 値にもとづいた解析例から、OX_s 値が 45 μg / m³_N@12%O₂ を超えないように排ガスを管理すれば 98% の確率でその施設はダイオキシン類濃度 0.1 ng-TEQ / m³_N 以下を満たしていると判断することができることを示した。

次にヘリウムプラズマを用いた有機性ハロゲン量の測定方法については、ドレン水に移行した成分の把握が現状で行えないことから実際の排ガスへの適用性において課題があるが簡易な方法であることから、さらに検討を進める価値があることを示した。

結論 = 3 年間の研究でダイオキシン類の濃度があるレベル以上であればクロロベンゼン類および OX_s を測定することによりダイオキシン類の濃度を推定できること、また、燃焼状態を大きく変化させることができる実機の焼却炉においてクロロベンゼン類を測定することにより、燃焼状態とクロロベンゼン類の変動特性との関係が明らかになった。さらに、クロロベンゼン類と CO を同時に測定することにより再合成由来のダイオキシン類のモニタリングが可能となり、ダイオキシン類の生成抑制のための清掃点検等の管理指標が作れることを示した。

炉出口または集じん器出口排ガス中の代替指標物質をリアルタイムに計測し、その変動と燃焼条件との関係を明らかにすることで、

- (ア) よりの確な燃焼制御が可能となる。
- (イ) ダイオキシン類排出量を低減する燃焼制御システムの確立により、ダイオキシン類の除去・分解のための排ガス処理装置の簡素化、施設の建設及び維持管理コストの削減ができる。
- (ウ) ダイオキシン類の 2 次生成を抑制するための清掃点検等の管理指標を得ることができる。

これら一連の知見によりごみ焼却施設におけるダイオキシン類排出抑制のための総合的な管理方法を提案した。

今後は、さらにダイオキシン類濃度の変動要因を把握して濃度低減のための燃焼管理システムの高度化を図るとともに、その有効性を実証する必要がある。