

5 塩素ジベンゾフランと前駆体トリクロロベンゼンのオンライン計測モニタリング装置

Dioxins and their Precursors On-line Monitoring Equipments for Incineration Plants

岡田 光 浩 米 田 健 一 森 井 茂 樹
 鈴木 匠 関 勝 男



DXNs 低減対策を実施する上で従来、分析に多くの時間を要する（数週間）という問題があった。当社はこれを解決するために、5 塩素ジベンゾフラン（P₅CDF）のオンライン計測装置、及び トリクロロベンゼン（T₃CB）のリアルタイム計測装置、の2つの装置を開発、フィールドテストから以下の成果を得た。(1) 排ガス中のP₅CDF濃度を自動濃縮後VUV装置で計測することにより排出DXNs濃度を推定し、モニタリング・監視することができる。(2) T₃CB計測により炉内DXNsの発生状況を把握し、DXNsを抑制する適切な燃焼条件等を見いだすことができる。(3) 本システムは焼却炉試運転時でのDXNsをモニタリングしながら運転調整することが可能であり、また基礎研究開発にも応用することができる。

1. はじめに

焼却施設から排出されるダイオキシン類（以下DXNsと略記）が大きな社会問題となっている。焼却炉メーカーとして当社はこれまでこのDXNs抑制対策として燃焼制御や排ガス処理の高度化等様々な対策を講じており、大きな成果を上げてきている⁽¹⁾⁽²⁾。

一方、対応策の有効性を検証するには公定法によるDXNs分析結果を待つ必要があった。しかし、DXNs濃度が極微量であること、毒性等量を評価するには多種多様の異性体に分離・定量する必要があることから分析に長時間（数週間）が必要であり、DXNs対策の効果を確認する上で大きな障壁となっていた。また、DXNs前駆体についても従来のCOによる制御より有効であることは示唆されてきたが⁽³⁾、DXNs同様分析に長時間を要するために燃焼制御の指標としては不適切であった。

DXNsやその前駆体を迅速に計測することができれば焼却炉や排ガス処理設備の運転に非常に有効であることはいうまでもない。

そこで本報ではこれらの問題点を解決すべく当社の開発した、5 塩素ジベンゾフラン（P₅CDF）のオンライン計測装置、及び トリクロロベンゼン（T₃CB）のリアルタイム計測装置、の2つで構成されるモニタリングシステムについて報告する。

2. システム構成

本システムを図1に示す。前述のごとく本モニタリングシステムは大きく分けて2つの装置より構成される。表1に本

モニタリングシステムの主な仕様を示す。そして以下に、両装置に共通して用いる真空紫外光イオン化質量分析装置（以下VUV装置と略す）とP₅CDFオンライン計測装置、T₃CBリアルタイム計測装置について述べる。

2.1 VUV装置

VUV装置の原理を図2に示す。VUV装置はまず得られた試料をイオントラップに導入し、窓を通して真空紫外光（VUV）を照射、目的物質（T₃CB又はP₅CDF）をイオン化させる。次にイオントラップのエンドキャップに特定周波数の電圧（SWIFT：Stored Waveform Inverse Fourier Transform）を印加させることで特定の質量をもつイオンだけを選択的に

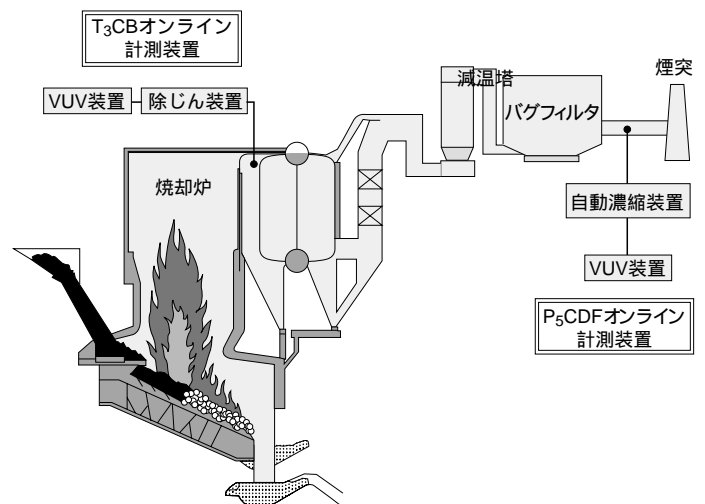
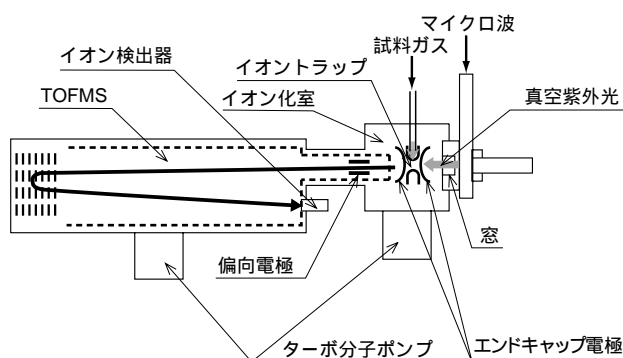


図1 モニタリングシステム システムはT₃CB及びP₅CDFオンライン計測装置より構成される。

表1 計測装置の主な仕様

項目	T ₃ CB リアルタイム計測装置	P ₅ CDF オンライン計測装置
測定対象	T ₃ CB (トリクロロベンゼン)	P ₅ CDF (5塩素ジベンゾフラン)
計測場所	炉出口 (550~650)	煙突入口
処理装置	除じん装置	濃縮装置
測定下限	80~240ng/m ³ _N (ガス成分により異なる)	0.05ng/m ³ _N (ガス成分により異なる)
測定周期	20s	2~6hr (施設により異なる)
採取流量	100cc/分	50~1000L (施設により異なる)
外形寸法 (mm)	1400W×3000L×1900H (計測器) 400W×400L×900H (除塵フィルタ)	1400W×3000L×1900H (計測器) 1200W×1600L×1800H (濃縮装置)
質量 (kg)	1000 (計測器のみ)	1300 (濃縮装置含)



蓄積させた後、別の特定周波数の電圧(TICKLE)を印加することにより目的イオンをフラグメント化する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この操作により目的物質ときょう雑物質を分離することができる。最後にこのフラグメント化したイオンをTOFMS(飛行時間型質量分析装置)に供給し目的物質を定量することができる。

本VUVイオン化方式は炉出口排ガスのような様々な成分の混在する系でも共存成分に影響されずに安定かつ高感度に目的物質を計測することができる。

2.2 P₅CDF オンライン計測装置

本装置はバグフィルタ(集じん器)の下流側に設置され、最終的に大気へ排出されるガス中P₅CDF量をモニタリングし、焼却炉や排ガス処理設備の運転に役立てようとするものである。本装置は図1で示したとおり後述する自動濃縮装置とVUV装置より構成される。

極微量かつ多種の同族体、異性体を含むDXNsを迅速に計測することは非常に困難である。実際に現行の公定法では複雑な前処理を経た後にガスクロマトグラフにより分離、質量分析装置により定量を行っている。本法ではDXNsの中で毒性等量と相関の高い特定の同族体を指標として選定し、これを濃縮・計測している。

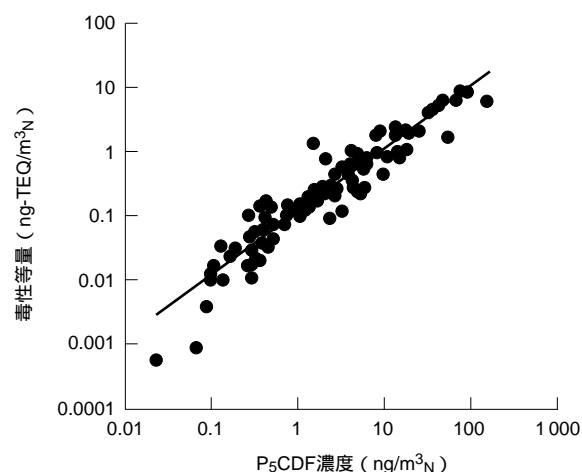


図3 P₅CDF同族体濃度と毒性等量(TEQ)の相関。DXNsとP₅CDFの間には強い相関関係があることが分かる。

図3はP₅CDFとDXNs毒性等量の当社データをプロットしたものである。この図に示すようにP₅CDF濃度がDXNsの毒性等量と非常に強い相関を有しているため、このP₅CDFがDXNsモニタリング指標物質として有効であると判断した。

監視すべきDXNs濃度は0.01~0.1ng-TEQ/m³_Nレベルであり、極微量であるためこのままではVUV装置をもってしても計測は困難である。よって、本オンライン計測装置では排ガスをいったん自動濃縮した後に前記VUV装置によりP₅CDF濃度を計測する。図4はこの自動濃縮の濃縮工程を示している。

まず、排ガス中のダストを除じん後冷却し1次濃縮部へ所定量通気、凝縮水と共にP₅CDFを吸着・1次濃縮する。次に1次濃縮部に付着した水分を乾燥後、高温高压の条件下でP₅CDFを溶媒抽出し、さらに抽出液中の不純物を除去後2次濃縮部で溶媒を気化させる。濃縮されたP₅CDF試料(全量)はガスクロマトグラフ内のキャピラリカラムで分離する。そして最後にVUV装置へ導入し、これを定量する。また、分析精度を高めるために計測ごとに内部標準物質を一定量添加している。

2.3 T₃CBリアルタイム計測装置

DXNsの発生原因となる不完全燃焼はCO濃度により監視することができるが、低濃度領域においてはCO濃度よりDXNs前駆体がより相関が高いことが示唆されており⁽³⁾、また当社の蓄積した基礎データもそれを裏付けている。そこで本装置は前駆体の中でDXNsと相関の高いT₃CBを炉出口でリアルタイムに計測することで炉内DXNs発生状況を監視し、炉運転に反映させることをねらいとした。

分析手順としては炉出口の排ガスをまず除じん装置によりダストを取り除き、適切な温度まで低下させた後にVUV装置にて約20秒おきにT₃CBをリアルタイム計測する。

3. フィールドテスト結果

3.1 P₅CDF計測結果

フィールドテストで実施した計測結果及び公定法計測結果

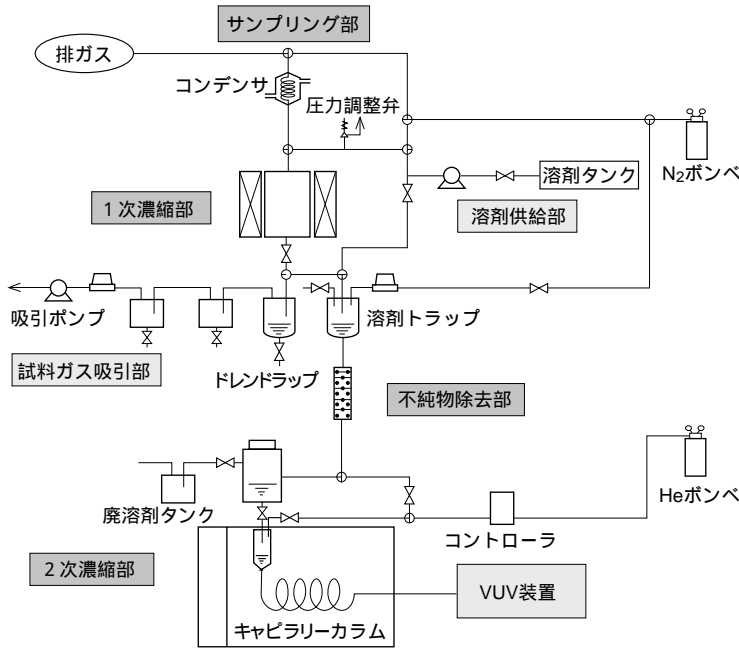


図4 自動濃縮装置 ガス中P₅CDFの濃縮・キャピラリー分離を自動に行い、VUV装置にて定量をする。

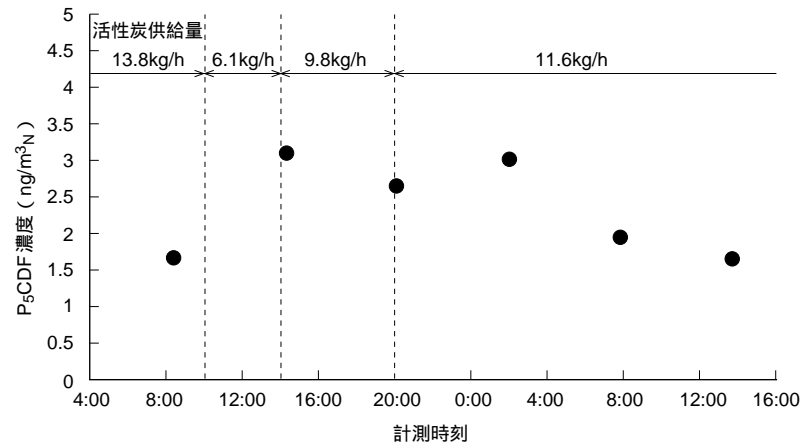


図6 活性炭供給量変化によるP₅CDF濃度の経時変化 オンライン計測によりP₅CDFの傾向を把握することができる。

を図5に示した。本図よりP₅CDF濃度0.05～10 ng/m³Nの範囲において良い相関が得られVUV装置による計測が実用性があることが確認された。

フィールドテストの適用事例として、集じん器としてEP（電気集じん器）を設置し、DXNs対策として活性炭を吹き込んでいる施設で排ガス中に供給する活性炭量を変化した場合のP₅CDF同族体濃度の計測結果を図6に示した。

図6に示すように活性炭供給量の増加に伴いP₅CDF濃度が減少する傾向がオンラインで確認できた。また、本施設での適正な活性炭供給量も判断することができることから本装置により排ガス処理装置運転条件の調整が可能であり、ランニングコスト低減のために有効であることが明らかになった。

現在の計測時間は排ガス中のP₅CDF濃度により2～6時間に1回である。排ガス処理装置条件調整などでは条件変更後の運転状態の安定化を考えると非常に有効であると考えら

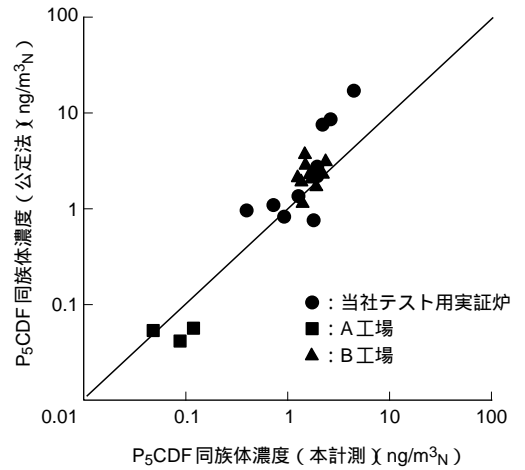


図5 VUV計測と公定法（P₅CDF）の比較 VUV装置による計測と公定法計測の間には良い相関があり、実用性があることが確認された。

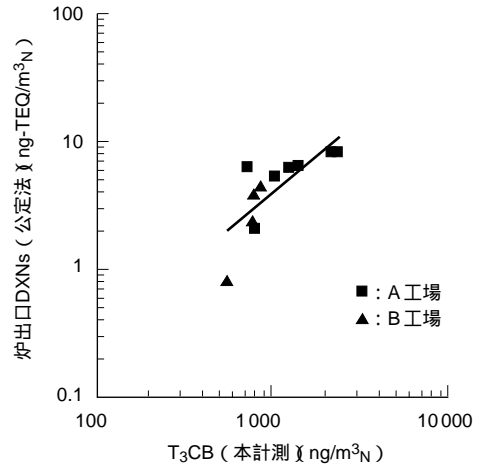


図7 DXNsとT₃CBの相関 DXNsとT₃CBの間に良好な相関関係があることが見いだされた。

れる。P₅CDF濃度を高頻度に監視する必要がある場合は濃縮装置のマルチ化等によりこの計測時間をより短縮することが可能である。

3.2 T₃CB計測結果

P₅CDF計測と同様にT₃CBについても実ガスフィールドテストを実施、その有効性を検証した。図7はその結果である。図7よりVUV装置により計測したT₃CBは公定法による分析値と非常に良好な相関関係を有していることが分かる。よってT₃CB濃度変化を計測することにより炉出口でのDXNs濃度を推定することが可能であることが確認された。

図8はT₃CBを20秒ごとに計測した場合での連続計測データである。CO濃度も併せて表示しているが、CO濃度が高いケースではT₃CBもそれに追従し発生量が増加していることから本装置により炉内の燃焼状況を把握でき、適切な燃焼条件等を見いだすことができると考えられる。CO低濃度領域での活用が期待される。

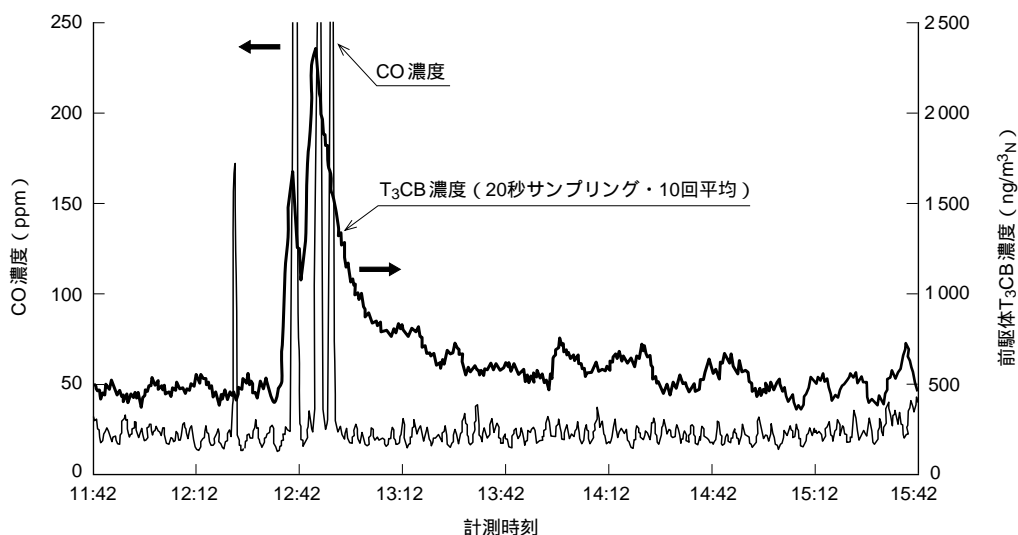


図8 T₃CB濃度トレンド T₃CBにより燃焼状況を把握できることが確認された。

このように炉出口の前駆体を連続的に計測できることは極めて画期的なことであり炉出口のDXNs発生挙動の予測はもちろんのこと今後は炉内での燃焼条件変動による燃焼挙動の研究にも大いに活用することが可能である。

また、炉の試運転時にDXNs評価をしながら燃焼調整も可能である。

4.まとめ

以上の成果を総括すると以下のごとくなる。

- (1) 排ガス中のP₅CDF濃度を自動濃縮後VUV装置で計測することにより排出DXNs濃度を推定し、モニタリング・監視することができる。
- (2) T₃CB計測により炉内DXNsの発生状況を把握し、DXNsを抑制する適切な燃焼条件等を見いだすことができる。
- (3) 本システムは焼却炉試運転時でのDXNs濃度をモニタリングしながら運転調整することが可能であり、ランニングコスト低減に有効である。
- (4) また、本技術は基礎研究開発にも応用することができる。

現状、本システムで得られる計測値を公定法での分析値に代えることはできない。しかし、従来約数週間を要していたDXNsあるいは前駆体の計測を数時間あるいは数十秒のオーダーで推定できることは監視、焼却炉や排ガス処理設備の運転・炉制御に際しこれまでにない非常に有益な情報を提供できるものである。また、今回報告した技術は本システム以外にも基礎研究開発等極めて応用範囲が広いものであると確信する。

最後に、本発表内容の一部は環境省廃棄物処理等科学研究“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、本研究の実施に当たりご指導いただいた岡山大学大学院教授田中勝先生及びご協力いただいた関係者各位に深く感謝します。

参考文献

- (1) 魚屋他, ごみ焼却施設のダイオキシン抑制技術, 三菱重工技報 Vol.29 No.4 (1992) p.327
- (2) 魚屋他, 都市ごみ焼却炉排ガス中の微量有害成分の除去技術, 三菱重工技報 Vol.28 No.6 (1991) p.623
- (3) G.Sandstrom, 10th Int. Symp. on Dioxin, Vol.3 (1990) p.151-156
- (4) L.He, J.T.Wu, S.Parus and D.M.Lubman, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 11, 1739 (1997)
- (5) 栗林他, 極微量有機塩素化合物のリアルタイム計測技術, 三菱重工技報 Vol.38 No.5 (2001) p.262



岡田光浩
横浜製作所
環境ソリューション
技術部技監・主幹



米田健一
横浜製作所
環境ソリューション
技術部
企画開発グループ主席



森井茂樹
技術本部
横浜研究所主幹 工博



鈴木匠
技術本部
横浜研究所
環境装置研究推進室



関勝男
技術本部
横浜研究所
熱・化学研究室